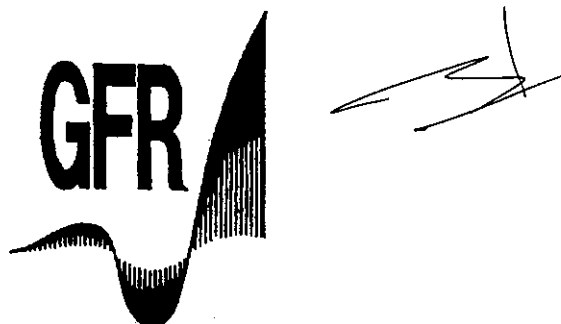
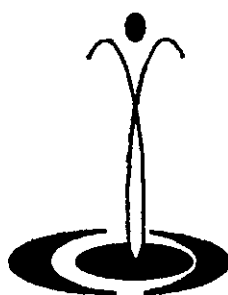


Les Cahiers de Rhéologie



RHÉOLOGIE DES SYSTÈMES POLYPHASÉS : RÔLE DES INTERFACES ET INTERPHASES.

33^{ème} COLLOQUE ANNUEL
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE



REOLOGÍA DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS: PAPEL DE LAS INTERCARAS E INTERFASES

8^a REUNIÓN ANUAL DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE REOLOGÍA
DE LAS REALES SOCIEDADES DE FÍSICA Y QUÍMICA

BIARRITZ 12-14 OCTOBRE 1998

Volume XVI, Numéro 1



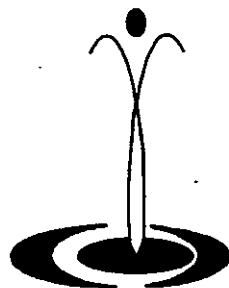


Les Cahiers de Rhéologie



RHÉOLOGIE DES SYSTÈMES POLYPHASÉS : RÔLE DES INTERFACES ET INTERPHASES

33^{ème} COLLOQUE ANNUEL
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE

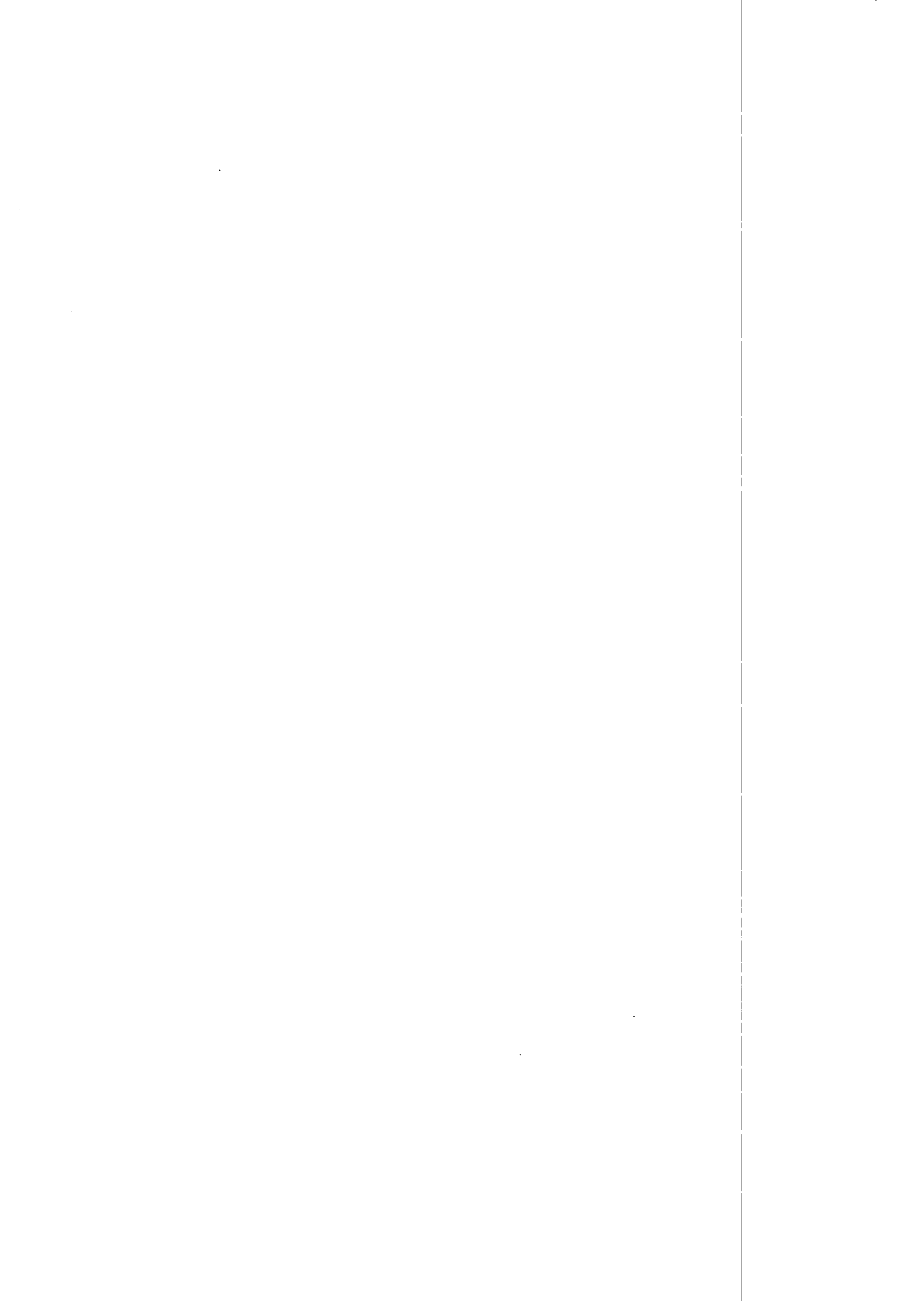


REOLOGÍA DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS: PAPEL DE LAS INTERCARAS E INTERFASES

8^a REUNIÓN ANUAL DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE REOLOGÍA
DE LAS REALES SOCIEDADES DE FÍSICA Y QUÍMICA

BIARRITZ 12-14 OCTOBRE 1998

Volume XVI, Numéro 1



Les Cahiers de Rhéologie



GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Président: R. GAUDU

Trésorier: J. L. CHEVALIER

Secrétaire: J. BOUTON

ENSCP
351 cours de la Libération
33405 TALENCE CEDEX
Tél. 05 56 84 66 88
Fax. 05 56 84 66 68

SOUSCRIPTION AUX CAHIERS ET ABONNEMENTS

Les Cahiers paraissent deux à trois fois par an.

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

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



CONSIGNES AUX AUTEURS

Les articles du 33ème Colloque du Groupe Français de Rhéologie seront publiés dans un numéro spécial des “ Cahiers de Rhéologie ” édités par le GFR. Les articles seront reproduits directement à partir de l'original envoyé par les auteurs. Il est nécessaire que le plus grand soin soit apporté à la présentation de ces articles et que les auteurs respectent scrupuleusement les instructions ci-dessous.

Le manuscrit original pourra être envoyé (de préférence accompagné d'une disquette Mac ou PC, en format Word si possible, pour mise en forme et édition éventuelle sur CDROM) à l'adresse ci-dessous :

Secrétariat du Colloque du GFR
LPMI/CURS
Université de Pau et des Pays de l'Adour
Avenue de l'Université
64000 PAU

Le manuscrit pourra également être envoyé par e-mail, en document attaché (Word si possible) ; adresse email : rheologie@univ-pau.fr

Le texte comprendra au maximum 6 pages (exceptionnellement 8 pages), de façon à produire un document final de dimension raisonnable. Les textes seront réalisés en traitement de texte en caractères de préférence Times New Roman (ou Times par défaut) en corps 12 points, simple interligne. Une marge de 25 mm doit être laissée autour de la feuille. Une impression de qualité laser est requise.

Le manuscrit doit comprendre :

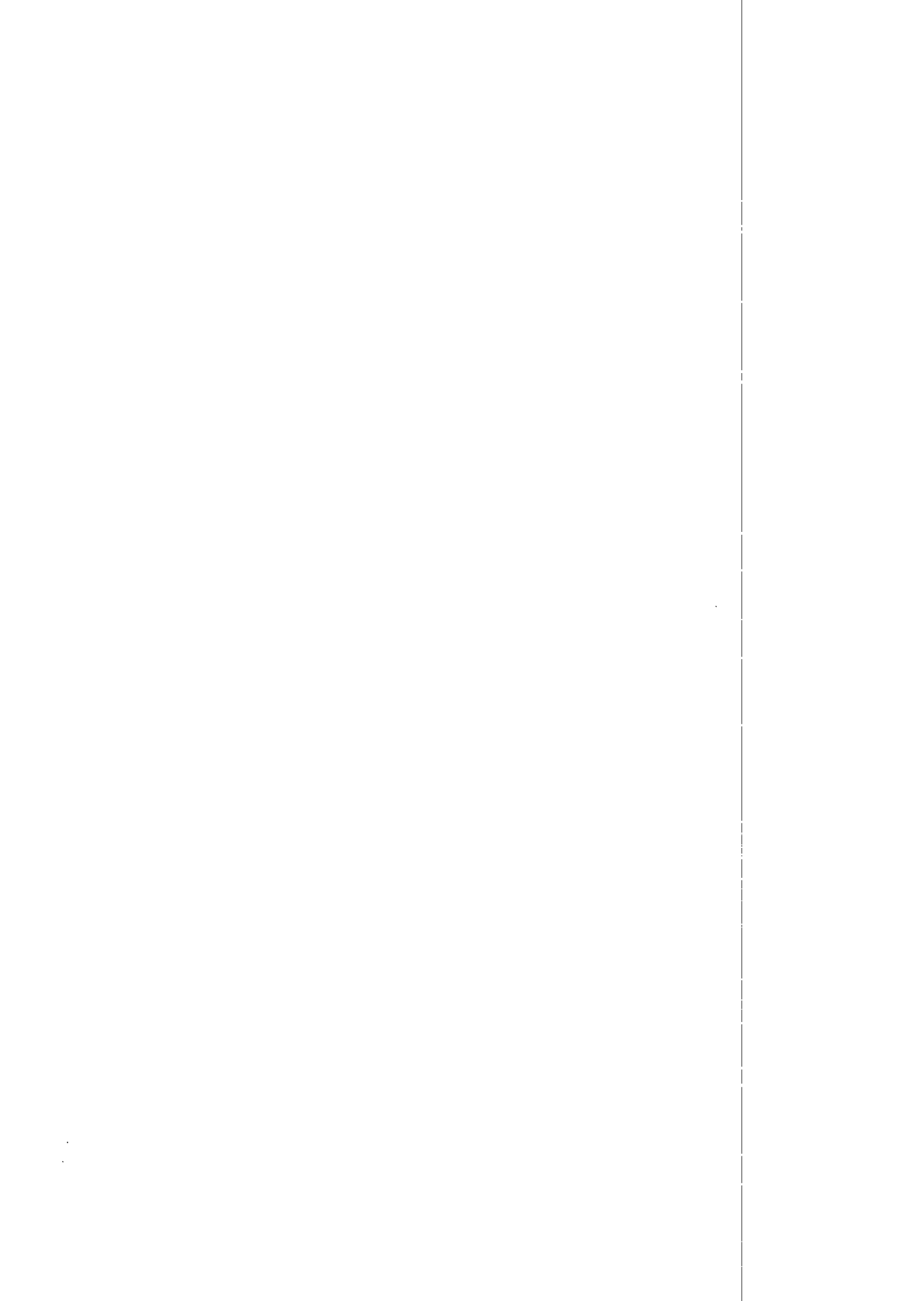
- Le titre en majuscule centré en haut de page à 35 mm du bord supérieur de la feuille ;
- Deux lignes en dessous, centré(s), le(s) nom(s) du ou des auteurs, suivis, à la ligne suivante, de leur appartenance ;
- Quatre lignes en dessous, un résumé en français, suivi d'un résumé en espagnol (à défaut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

Les figures doivent être de préférence insérées dans le texte ou éventuellement en fin d'article. Elles seront de dimension suffisante pour une bonne lisibilité (caractères de taille minimale 10).

Un modèle est joint à ce document. Bon courage

☐ AFFICHES

La taille des affiches est libre mais ne doit pas excéder les dimensions de 1m large x 1,3m haut.



**33^{ème} COLLOQUE ANNUEL
DU GROUPE FRANÇAIS DE RHÉOLOGIE**

**8^a REUNIÓN ANUAL DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE REOLOGÍA
DE LAS REALES SOCIEDADES DE FÍSICA Y QUÍMICA**

Biarritz, 12, 13, 14 Octobre 1998

Comité Scientifique / Comité científico

France :

J. P. MONTFORT (Président)	(L.P.M.I., Pau)
M. AXELOS	(I.N.R.A., Nantes)
D. BORTZMEYER	(Rhône Poulenc Recherche)
B. CANTALOUBE	(Michelin)
B. ERNST	(CERDATO, ELF ATOCHEM)
J. FRANÇOIS	(C.N.R.S., Pau)
R. GAUDU	(E.N.S.C.P.B., Bordeaux)
J. L. MORANÇAIS	(Société L'Oréal)
R. MULLER	(Ecole Application des Hauts Polymères, Strasbourg)
D. ROUX	(Bordeaux I)
B. VERGNES	(CEMEF, Sophia-Antipolis)

España :

A. SANTAMARIA (Président)	(Universidad del País Vasco-Euskal Herriko Unibertsitatea)
J. ALEMAN	(Universidad de Las Palmas)
C. GALLEGOS	(Universidad de Huelva)
A. GUERRERO	(Universidad de Sevilla)

Comité d'organisation / Comité de organización

France :

Gérard MARIN
Ahmed ALLAL
Miren CANELLADA
Nour-Eddine EL BOUNIA
François-Xavier GIBERT
Christine GOURIER
Jean-Pierre HABAS

España :

Mercedes FERNANDEZ
Isabel LIZASO
M^a Eugenia MUÑOZ
Juan José PEÑA



AVANT-PROPOS

Le 33ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie porte sur la "Rhéologie des systèmes polyphasés: rôle des interfaces et interphases".

Ce colloque est l'occasion pour le Conseil du GFR de poursuivre sa politique de collaboration avec les autres groupes européens de rhéologie. Le 33ème colloque est ainsi organisé avec le Groupe Espagnol. Nos deux groupes tiendront d'ailleurs leur assemblée générale le même jour.

Le thème choisi pour le colloque, d'une grande importance dans de nombreux domaines d'application, a conduit les organisateurs à structurer les cinq demi-journées en cinq thèmes particuliers (polymères et caoutchouc; adhésifs, peintures, vernis et colles; agro-alimentaire; environnement; cosmétologie, pharmacologie).

Plusieurs rhéologues, français ou espagnols, connus sur le plan international, ont accepté de présenter une conférence plénière sur chacun de ces thèmes particuliers. Une centaine de communications ont été acceptées; les manuscrits fournis par les auteurs sont publiés dans la collection des Cahiers de Rhéologie et de ce fait diffusés à l'ensemble des membres du GFR.

Le professeur Marin a bien voulu se charger de l'organisation de ce Colloque en liaison avec son collègue le professeur Santamaría de San Sebastián. Cette collaboration entre l'université de Pau et des Pays de l'Adour et l'Université de San Sebastián a conduit au choix, ce dont je me réjouis, du Pays Basque et en particulier de Biarritz comme lieu de rencontre. J'ai le plaisir de remercier ces deux collègues et de les féliciter.

J'associe à ces remerciements le professeur Montfort qui préside avec son collègue Santamaría le comité scientifique ainsi que tous les membres français ou espagnols des comités scientifique et d'organisation pour tout le travail réalisé .

Le 25 septembre 1998

Rémi GAUDU
Président du Groupe Français de Rhéologie



Tras la organización de la "Fourth European Rheology Conference" en Sevilla (Septiembre de 1994), el Grupo Español de Reología (GER) acordó mantener en lo posible los contactos con otros grupos o sociedades europeas de Reología a través de la co-organización de reuniones científicas conjuntas, con el fin de continuar impulsando la investigación reológica de sus miembros. Este acuerdo se ha materializado, por vez primera, en el "Colloque Franco-Ibérique de Rhéologie".

Se trata, además, de una reunión de especial trascendencia en la historia del GER, puesto que durante su transcurso se ha hecho entrega de la "Primera Medalla del GER", concedida por unanimidad, durante la Reunión Anual celebrada en Junio de 1997 en Madrid, al Profesor José Alemán, Presidente del Grupo Español de Reología desde su fundación hasta 1993.

Sirvan también estas líneas como reconocimiento de la magnífica labor realizada por el Comité de Organización, que ha hecho posible el éxito de este "Coloquio Franco-Ibérico".

Es nuestro deseo que este encuentro entre el Grupo Francés de Reología y el GER sea sólo el comienzo de una relación fructífera tanto a nivel institucional como científico, y que sea germen de reuniones conjuntas con otros grupos o sociedades reológicas europeas que contribuyan al desarrollo de la investigación reológica en España y en Europa.

Prof. Crispulo Gallegos
Presidente GER



SOMMAIRE / SUMARIO

ADHESIFS, PEINTURES, VERNIS ET COLLES ADHESIVOS, PINTURAS, BARNICES Y COLAS

- Aspectos teóricos y prácticos de la reología de adhesivos y recubrimientos*.....1
A. SANTAMARIA (Universidad del País Vasco – Euskal Herriko Unibertsitatea, San Sebastian)
- Rôle de la rhéologie dans l'adhésion des adhésifs PSA*.....5 ✕
C. CRETON, H. LAKROUT (ESPCI)
- Effect of treating fillers by surfactants on the rheological behaviour of dispersions*.....11
N. EL BOUNIA, P. BROCHETTE (GRL, Lacq)
- Glissement d'un fondu sur une surface greffée : comportement à grande vitesse*.....19
C. GAY (Elf-Atochem, Levallois-Perret)
- Rhéologie des assemblages de particules mouillées*.....16
P. HABIB (Ecole Polytechnique, Palaiseau)
- Intervention des relaxations secondaires dans la résistance au choc d'un joint époxyde*...34
J.L. LATAILLADE, F. CAYSSIALS (ENSAM, Talence)
- Brisure d'un jet de liquide dans l'air*.....35
B. LOPEZ, A. SOUCEMARIANADIN, P. ATTANE (Université de Grenoble)
- Etude du pelage d'adhésifs acryliques. Influence de la réticulation*.....41 ✕
C. VERDIER, J.M. PIAU (Université de Grenoble)
- Caractérisation rhéologique des interfaces : le CIR 100*.....49 ✕
P. CHAMBRION (Rheo S.A., Champlan)
- Stabilité cinétique et comportement rhéologique des suspensions gélifiées talc-polyacrylylglycinamide*.....52
J. L. TROMPETTE, C. CHARNAY, S. PARTYKA (LAMMI, Université Montpellier II)
B. GRASSL (LRMP, Université de Pau)
E. FABREGUE (CRBA, Université Montpellier II)
- Propriétés rhéologiques de suspensions d'oxyde de titane dans des fluides polymériques*...59
O. HARZALLAH, D. DUPUIS (ENSITM, Mulhouse)
- Corrélations entre analyses physico-chimiques et analyses mécaniques des propriétés adhésives du polycarbonate*.....65 ✕
L. GRESSER, F.X. GIBERT, R. PEYROUS, B. HELD (, LEGP, Université de Pau et des Pays de l'Adour)
- Stabilité aux grandes ondes de l'écoulement de Poiseuille constitué de deux couches séparées par une couche fine. Application à la coextrusion de polymères*.....71
S. SCOTTO, P. LAURE (Institut Non Linéaire de Nice, Sophia-Antipolis, Valbonne)

<i>Influence des propriétés rhéologiques d'adhésifs thermofusibles industriels sur les propriétés au pelage</i>	76	X
F. X. GIBERT, A. ALLAL, G. MARIN (LPMI, Université de Pau et des Pays de l'Adour)		
<i>Etude sur le "tack" des adhésifs sensibles à la pression</i>	84	X
E. PAPON, J.J. VILLENAVE (Université de Bordeaux I, ENSCPB, Talence) P. TORDJEMAN (GRL – Elf Atochem, Lacq)		
<i>Morfología y propiedades termomecánicas de mezclas de copolímeros tribloque de Estireno-Butadieno-Estireno con polipropileno isotáctico</i>	87	
G. GALLEGO FERRER, M. SALMERON SANCHEZ, F. ROMERO COLOMER, J. L. GOMEZ RIBELLES (Universidad Politécnica de Valencia, España) E. VERDU SANCHEZ (INESCOP, Alicante, España)		
AGRO-ALIMENTAIRE		
AGRO-ALIMENTACIÓN		
<i>Reología, microestructura y procesado de emulsiones de uso alimentario</i>	93	X
C. GALLEGOS (Universidad de Huelva)		
<i>Propriétés mécaniques de solutions modèles congelées</i>	99	X
G. BLOND, D. CHAMPION, M. LE MESTE (ENSBANA Dijon)		
<i>Propriétés rhéologiques d'amidons modifiés: influence du degré de réticulation et du mode de modification chimique</i>	105	X
I. DUBOIS, L. PICTON, G. MULLER (Université de Rouen)		
<i>Rheology and texture of Lupin protein-stabilized emulsions: a statistical approach</i>	112	
I. SOUSA, A. RAYMUNDO, J. EMPIS (Universidad de Lisboa) J. FRANCO, C. GALLEGOS (Universidad de Huelva)		
<i>Comportamiento viscoso y viscoelástico de suspensiones acuosas de goma xantana y yema de huevo deshidratada</i>	118	
J. MUÑOZ, M.C. ALFARO, G. VELEZ (Universidad de Sevilla) J. FERGUSON, N.E. HUDSON, E. MACDONALD (University of Strathclyde)		
<i>Influencia del procesado en la reología de productos de yema de huevo</i>	124	
A GUERRERO, J. MIRANDA (Universidad de Sevilla) P. PARTAL (Universidad de Huelva)		
<i>Utilisation d'un mélangeur interne pour l'évaluation du comportement rhéologique en cisaillement de fluides agro-alimentaires à base d'amidon</i>	131	X
C. CARROT, J. GUILLET (Université Jean Monnet, Saint-Etienne) G. ROMAZINI, J. M. BOUVIER (Clextral, Firminy)		
<i>Rhéologie des pâtes de farine</i>	137	X
C. DERAÏL, L. KERLO (ESA, Angers) G. MARIN (LPMI, Pau)		
<i>Etude rhéologique de nouveaux polysaccharides amphiphiles : dérivés perfluorés du pullulane</i>	144	
K. GLINEL, J. HUGUET, G. MULLER (Université de Rouen, Mont-Saint-Aignan)		

Texte

*Influence de la composition et du traitement thermique sur les propriétés rhéologiques d'un système polyphasique : amidon-carraghénanes.....*152 #

C. LOISEL, P. CANTONI (ENITIAA, Nantes)

A. TECANTE, J. L. DOUBLIER (Institut National de la Recherche Agronomique, Nantes)

*Propriétés d'adhésion des pâtes de farine de blé.....*159 X

D. GHORBEL, B. LAUNAY (ENSLA, Massy)

*Combien de sucre et de lait dans votre café.....*167 # C1210

C. MOULES, E. BUAH-ACKIM (CAMTEL Ltd, Royston, Great Britain)

*Caracterización tixotrópica de la miel de azahar a altas velocidades de deformación.....*173

M. BARRACO, M. A. ADRIA, R. TORRES, P. SURIA (ETSEI, Barcelona)

*Reología de mayonesas con bajo contenido en aceite emulsionadas con yema de huevo deshidratada. El papel de la fase continua.....*178

C. PASCUAL, M. C. ALFARO, J. MUÑOZ (Universidad de Sevilla, España)

POLYMÈRES ET CAOUTCHOUCS POLÍMEROS Y CAUCHOS

*Modèles d'émulsions appliqués à la rhéologie des mélanges de polymères.....*185

R. MULLER (Université Strasbourg I)

*Comportements rhéologiques d'une suspension de latex en présence de polymères associatifs hydrophobes.....*191

T. AUBRY, M. MOAN (Université de Brest)

J. M. CORPART (Elf-Atochem, Levallois Perret)

*Interactions elastomère-charge et propriétés rhéologiques des mélanges de caoutchouc.....*197

C. BARRÈS, J. L. LEBLANC (Université Paris VI)

*Analyse rhéologique de réseaux de poly(diméthylsiloxane) chargés à la silice.....*203

F. CLEMENT, L. BOKOBZA, L. MONNERIE (ESPCI)

J. VARLET (Rhône - Poulenc)

*Caracterización reológica inversa de las suspensiones de fibras cortas.....*209

F. MESLIN, A. POITOU, F. CHINESTA (ENS de Cachan)

*Cristallisation en phase dispersée: analyse viscoélastique et enthalpique.....*217

I. PESNEAU, Ph. CASSAGNAU, R. FULCHIRON, A. MICHEL (Université Claude Bernard Lyon I)

*Prédiction de l'évolution de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles en cisaillement simple et écoulement élongationnel.....*223

P.J. CARREAU, C. LACROIX, M. GRMELA (Ecole Polytechnique Montréal)

*Rhéologie non linéaire de solutions de polymères associatifs avec ou sans surfactant.....*228 *

J.F. LE MEINS, J.F. TASSIN (Université du Maine)

<i>Etude expérimentale du phénomène d'enrobage dans les écoulements de coextrusion.....</i>	236
J. MAUFFREY, J.F. AGASSANT, Y. DEMAY, B. VERGNES (Ecole des Mines de PARIS-Sophia-Antipolis)	
J. TEIXEIRA-PIRES, D. SILAGY (ELF-ATOCHEM, Serquigny)	
<i>Propriétés rhéologiques et compatibilisation réactive de mélanges de polymères.....</i>	242
M. MOAN, J. HUITRIC, P. MEDERIC (Université de Bretagne Occidentale)	
J. JARRIN (IFP, Rueil-Malmaison)	
<i>Modélisation du comportement rhéologique des polyoléfines en cours de cristallisation à l'aide de modèles de polymères chargés.....</i>	250
K. BOUTATAR, C. CARROT, J. GUILLET (Université Jean Monnet, Saint-Etienne)	
<i>Suivi cinétique et rhéologique de mélanges thermoplastique solvant réactif époxyde amine.....</i>	258
A. BONNET, J. P. PASCAULT, H. SAUTEREAU (INSA de Lyon, L. M. M., VILLEURBANNE)	
Y. CAMBERLIN (Institut Français du Pétrole, Vernaison)	
<i>Propriétés viscoélastiques des fluides magnétorhéologiques.....</i>	263
J. CLARACQ, J. P. MONTFORT (L.P.M.I., Université de Pau et des Pays de l'Adour)	
<i>Etude de l'interdiffusion de deux PDMS par une méthode acoustique.....</i>	268
E. JULIAC, J. ARMAN, D. HARRAN (L.P.M.I., Université de Pau et des Pays de l'Adour)	
<i>Propriétés rhéologiques et optiques de solutions micellaires présentant du rhéoépaississement.....</i>	274
S. LEROUGE, V. HARTMANN, J.P. DECRUPPE, R. CRESSELY (LPLI, Université de Metz)	
<i>Solutions micellaires rhéofluidifiantes : corrélations entre les propriétés rhéologiques et optiques. Influence de la température.....</i>	281
C. HUMBERT, V. HARTMANN, J.P. DECRUPPE, R. CRESSELY (LPLI, Université de Metz)	
<i>Propriétés thermiques mécaniques et électriques de mélanges polyépoxy/polypyrrole conducteurs.....</i>	288
C. MARAVAL, A. BERNES, C. LACABANNE (Laboratoire Physique des Polymères, Toulouse)	
B. MEDDA (Aérospatiale, Toulouse)	
<i>Mise en évidence des contraintes résiduelles dans une liaison structurale alumine/époxyde par rhéologie et photoélasticité.....</i>	296
B. HASSOUNE, V. NASSIET, Y. BAZIARD, J. A. PETIT (E.N.I.T., Tarbes)	
J. P. HABAS (L.P.M.I., Université de Pau et des Pays de l'Adour)	
<i>Propriétés rhéologiques de mélanges en cours de solidification.....</i>	303
M. RAMACCIOTTI, C. JOURNEAU, G. ABBAS, F. WEROZUB, G. COGNET (CEA Cadarache, Saint Paul-Lès-Durance)	
<i>Approximate analysis for conical flow of generalized second grade fluids.....</i>	309
E. WALICKI, A. WALICKA, D. MICHALSKI, P. RATAJCZAK (Technical University of Zielona Góra, Poland)	
<i>Flows of generalized second grade fluids in a circular pipe.....</i>	317
E. WALICKI, A. WALICKA (Technical University of Zielona Góra, Poland)	

- Rhéologie et conformation des polymères nématiques sous déformation*.....325**
V. FOURMAUX-DEMANGE, F. BOUE, J. P. COTTON, A. BRÛLET (CEA/SACLAY, LLB, Gif-Sur-Yvette)
L. HILLIOU, P. MARTINOTY (LUDFC, Strasbourg)
P. KELLER (Institut Curie, Paris)
- Visualisation d'écoulements tourbillonnaires à l'aide d'un traceur viscoélastique*.....326**
Y. LE GUER, L. LALANNE, T. PACHEU, R. CREFF (Université de Pau et des Pays de l'Adour, L.T.T., Pau)
J. P. HABAS (Université de Pau et des Pays de l'Adour, L.P.M.I., Pau)
- Rhéologie de monocouches de polymères ancrés à l'interface air/eau*.....333**
C. LUAP, W. A. GOEDEL (Max-Planck-Institute of Colloids and Interfaces, Berlin, Allemagne)
- Contribution à l'étude du glissement à la paroi des élastomères thermoplastiques en rhéométrie capillaire*.....334**
J. F. LUCARELLI (CRIF, Section matériaux, Seraing, Belgique)
- Mechanical reinforcement of a polymeric matrix by inclusion of a small spherical silica particles: looking for modes of rearrangement*.....339**
J. OBERDISSE, F. BOUE (LLB, CEA SACLAY, Gif Sur Yvette)
- Study of semidilute polymer solutions under shear by SANS, SALS and Rheometry*.....345**
I. MORFIN, P. LINDNER (Institut Laue Langevin, Grenoble)
F. BOUE (LLB, CEA SACLAY, Gif Sur Yvette)
- Caractérisation optique de l'instabilité des dispersions concentrées*.....349**
I. CAYRE, K. PUECH, O. MENGUAL, G. MEUNIER (FORMULACTION, Ramonville-St-Agne)
P. SNABRE (IMP, Font-Romeu)
- Rhéologie d'un polymère hydrosoluble*.....357**
C. PERREUR, J. P. HABAS, N. EL HORR, J. PEYRELASSE (LPMI, Université de Pau et des Pays de l'Adour)
- Modificación de las características interfaciales en sistemas termoplástico/LCP por medio de agentes compatibilizadores*.....363**
S. BASTIDA, J. I. EGUIAZABAL, J. NAZABAL (Facultad Ciencias Químicas, UPV-EHU, San Sebastián)
- Efecto de la arquitectura molecular en el comportamiento en flujo capilar de polietilenos de origen metalocénico*.....369**
M. FERNANDEZ, J. F. VEGA, J. J. PEÑA, A. SANTAMARIA (Facultad Ciencias Químicas, UPV-EHU, San Sebastián)
- Caracterización reológica de una mezcla de ferrita dura de Sr para moldeo por inyección*.....375**
R. HERNANDEZ, A. ZALDUA (Lea-Artibai Ikastetxea, Markina, España)
I. AGOTE, C. GURAYA, F. J. SECO (Fundación Inasmet, San Sebastián)
- Reología de procesos reactivos de matrices de tipo cianato éster modificadas*.....381**
M. D. MARTIN, M. A. CORCUERA, I. HARISMENDY, I. MONDRAGON (UPV-EHU, San Sebastián)
- El flujo extensional de los cristales líquidos poliméricos termotrópicos*.....386**
A. ODRIOZOLA, A. D. GOTSIS (Delft University of Technology)

Estudio reológico de la mezcla rodrun/polipropileno.....392
J. M. LAZKANO, M. TORMES, J. J. PEÑA, A. SANTAMARIA (Facultad Ciencias Químicas, UPV-EHU, San Sebastián)

Viscoelasticidad en semi IPN's basadas en matrices Epoxy y PMMA.....399
P. REMIRO, M. FRANCO, I. MONDRAGON (UPV-EHU, San Sebastián)

Crterios reológicos para el estudio de la homogeneidad en sistemas poliméricos bifásicos.....405
A. DE ZARRAGA, A. SANTAMARIA, M. E. MUÑOZ, J. J. PEÑA (Facultad de Químicas, San Sebastián)

Rheological characterisation of complex fluids by means of relaxation and retardation spectra.....411
J. M. MADIEDO, C. GALLEGOS (Unversidad de Huelva)

ENVIRONNEMENT

MEDIOAMBIENTE

Enjeux et difficultés de la rhéologie de fluides naturels.....419
Ph. COUSSOT (LMSGC)

Déshydratation mécanique des boues résiduaire: importance de l'analyse rhéologique..427
M. GUERRA, D. ANGLEROT, J.M. BONGIOVANNI (Elf-Atochem-GRL, Lacq)
J. VAXELAIRE (ENSGTI, Pau)

Influence de l'ététage et des ultraviolets sur la rhéologie des émulsions inverses eau/pétrole.....433
N. AOMARI, R. GAUDU, A. OMARI (Université de Bordeaux I)

Cararctérisation mécanique de boues de forage en écoulement transitoire ou établi.....441
A. BESQ, Ph. MONNET, A. PANTET (Université de Poitiers)

Hydratation et prise des pâtes de ciment.....447
L. CHOPLIN, Ph. MARCHAL (GEMICO-ENSIC, Nancy)
J.C. MUTIN, A. NONAT, L. NACHBAUR, S. GAUFFINET (LRRS- Dijon)
E. FINOT, E. LESNIEWSKA, J.P. GOUDONNET (Université de Bourgogne – Dijon)

Modèle de compréhension de l'ouvrabilité des bétons.....448
F. DECROIX, C. LANOS, C. CASANDJIAN, M. LAQUERBE (INSA de Rennes)

Propiedades viscoelásticas de ligantes sintéticos coloreables.....451
F. MARTINEZ-BOZA, P. PARTAL, J. NAVARRO, B. CONDE, C. GALLEGOS (Universidad de Huelva)

Rhéologie d'un système multiphasé évolutif : application au béton hydraulique.....462
L. ARNAUD, S. THINET, C. BOUTIN (ENTPE-LGM, Vaux en Velin)

Evolution de la structure d'une pâte céramique en écoulement : caractérisation par mesure de conductivité.....470
Y. MELINGE, C. LANOS, M. LAQUERBE (INSA de Rennes)

Instabilité du front de retrait lors du séchage d'une suspension d'argile entre deux surfaces solides.....476
P. COUSSOT, C. GAUTHIER, D. NADJI (LMSGC, Champs sur Marne)

Formulation de graisses lubrifiantes et rhéologie.....483
B. PETITALOT, G. DANIEL, G. MULLER (MOBIL Oil Française, Notre Dame-de-Gravenchon)

Guar Gum as an environment-friendly thickening agent in reactive printing.....491
S. ŠOSTAR (University of Maribor, Slovenia)
R. SCHNEIDER (Institute for Textile Chemistry, Denkendorf, Germany)

Etude rhéologique du comportement des UltraCarboFluides.....496
A. BAHMED, G. ANTONINI (Université de Technologie de Compiègne, Compiègne)

Comportement rhéologique d'un nouveau matériau pour la cimentation de puits de pétrole.....502
N. DUBOIS, Ch. VERNET (Bouygues, Coignières)
Ch. NOÏK (Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison)
H. VAN DAMME (Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Orléans)

Structure polymérique, algues et turbulence dans la phase volumique des océans.....511
I. JENKINSON (ACRO, La Roche Canillac)

Rhéologie d'émulsions de bitume : influence des paramètres de formulation.....513
M. ROBERT, J. E. POIRIER, G. DURAND (COLAS SA, Magny les Hameaux)
I. TALBI-BOUCENA (LBHP, Paris)

Propriétés rhéologiques des systèmes melasse/chaux/eau et saccharose/chaux/eau.....520
N. PANNETIER, J. FRANÇOIS (CNRS, LRMP, Pau)
J. P. HABAS, PEYRELASSE (L.P.M.I, Université de Pau et des Pays de l'Adour)

Rheological characterization of asphalt bitumens modified with reactive polyurethanes.....527
T. BARBOSA, E. BAPTISTA, J. BORDADO, A.C. DIOGO (Instituto Superior Técnico, Lisboa)

COSMETOLOGIE - PHARMACOLOGIE COSMETOLOGÍA - FARMACOLIGÍA

Rhéologie dans les métiers de formulation. Application dans le domaine des cosmétiques.....533 ✕
J. F. TRANCHANT (Parfums Christian Dior)

Effet de l'adsorption d'eau sur les propriétés rhéologiques de suspensions de carbonate de calcium en milieu organique.....536
K. CAVALIER, F. LARCHE (Université de Montpellier II, G.D.P.C., Montpellier)

Caractérisation d'émulsions cosmétiques et pharmaceutiques par leurs propriétés viscoélastiques.....542
C. DELAUNEY, E. BOURRET, J. NOUGUIER, L. MAURY (Faculté de Pharmacie de Montpellier)

<i>The interfacial shear rheology of aqueous solution of some pharmaceutical film forming polymers.....</i>	549
B. WARBURTON (University of London)	
<i>Comportement rhéologique de béhénates de polyols fondus utilisés seuls et dans des suspensions pharmaceutiques de proxypheylène.....</i>	550
C. BROSSARD (Faculté de Pharmacie, Limoges)	
E. BOURRET (Faculté de Pharmacie, Montpellier)	
R. DUCLOS (Faculté de Médecine-Pharmacie, Saint Etienne de Rouvray)	
<i>Influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés rhéologiques des suspensions concentrées de Kaolin en milieu aqueux.....</i>	558
N. FOURATI, D. LEGER (CNAM, Paris)	
Z. FAKHFAKH (Faculté des Sciences de Sfax, Tunisie)	
<i>Evaluation de l'injectabilité d'un substitut osseux phosphocalcique associé à des microparticules modèles de poly(ϵ-caprolactone).....</i>	566
P. IOOSS, A. M. LE RAY, G. GRIMANDI, C. MERLE (Université de Nantes, Nantes)	
<i>Caractérisation rhéologique d'émulsions concentrées eau/huile à usage cosmétique.....</i>	573
A. PONTON (Université de Paris VII, L. B. H. P., Paris)	
P. CLEMENT, G. REDZINIAK (Yves Rocher, Issy les Moulineaux)	
<i>Amélioration des propriétés rhéologiques du scléroglycane par un nouveau procédé de séchage : la déshydratation par détentes successives.....</i>	581
S. A. REZZOUG, Z. MAACHE-REZZOUG, K. ALLAF (Université de la Rochelle, LMTAI, La Rochelle)	
J. MAZOYER (Systems Bio-industries, Caretan)	
<i>Modelos matemáticos estructurales de hidrogeles.....</i>	589
M. BARRACO, M. A. ADRIA, R. TORRES, P. SURIA (Dpt. Mecánica de Fluids ETSEIB, Barcelona)	
<i>Caracterización reológica de las transiciones de fases liquido-cristalinas en un sistema acuoso de un tensioactivo no ionico polietoxilado.....</i>	595
J. E. MOROS, F. CORDOBES (Facultad de Química, Universidad de Sevilla)	
J. M. FRANCO, C. GALLEGOS (Escuela Politécnica Superior, Universidad de Huelva)	
<i>Flujo estacionario de fases liquido-cristalinas laminares.....</i>	596
F. CORDOBES (Facultad de Química, Universidad de Sevilla)	
C. GALLEGOS (Escuela Politécnica Superior, Universidad de Huelva)	

ASPECTOS TEORICOS Y PRACTICOS DE LA REOLOGIA DE ADHESIVOS

A. SANTAMARIA

Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Facultad de Química, Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatea.
Apartado 1072, E- 20080 San Sebastián.
Fax: 34 943 212236
E-mail: popsaiba@sq.ehu.es

Resumen

El objetivo de la presente contribución es ofrecer una visión global del papel de la reología en el campo de los adhesivos. Se describen de una manera general las aportaciones más destacadas al estudio teórico del fenómeno de la adhesión desde la perspectiva de la respuesta viscoelástica del adhesivo. Asimismo se pone de relieve la utilidad de las medidas reológicas en el análisis de la relación entre los componentes de la formulación y el rendimiento práctico (facilidad de aplicación y eficacia) de los adhesivos.

Résumé

L'objectif de cette contribution c'est donner une vision globale du rôle de la rhéologie dans le domaine des adhésifs. On fait une description générale des apports les plus importantes à l'étude théorique du phénomène de l'adhésion du point de vue de la réponse viscoélastique de l'adhésif. On met en relief aussi l'utilité des essais rhéologiques pour l'analyse de la relation entre les composants et la performance pratique (facilité d'application et efficacité) des adhésifs.

Introducción

La relevancia de la reología en el campo de los adhesivos se pone de manifiesto si consideramos el doble aspecto básico-aplicativo que su estudio implica: a) Interpretación reológica del fenómeno de la adhesión b) Las medidas reológicas asociadas al método de aplicación de los adhesivos.

Una primera aproximación a la importancia tecnológica de la reología en el campo que nos ocupa viene dada por los cientos de controles de calidad que diariamente se realizan en todo el mundo, utilizando viscosímetros rotacionales sencillos en condiciones descritas en normativas internacionales⁽¹⁾. Por otra parte el hecho de que los adhesivos sean materiales viscoelásticos y por lo tanto capaces de disipar y almacenar energía mecánica simultáneamente, conduce a una participación destacada de la reología en la elaboración de teorías de la adhesión. No hay que olvidar que en términos generales el rendimiento de un adhesivo está asociado a la pérdida de energía que se produce durante su deformación⁽²⁾. El planteamiento global que pretendo ofrecer queda reflejado en la Figura 1. En este contexto podemos entender que el análisis de la

respuesta viscoelástica de los polímeros, que constituyen la base de los adhesivos, así como el estudio de la reología de dispersiones, posean una importancia creciente en el desarrollo de nuevos productos. Además el procesado y aplicación de los adhesivos implica necesariamente aspectos tales como una buena capacidad de flujo, que permita el mojado total de las superficies a tratar y un tiempo de secado adecuado, los cuales están relacionados con medidas reológicas⁽³⁾.

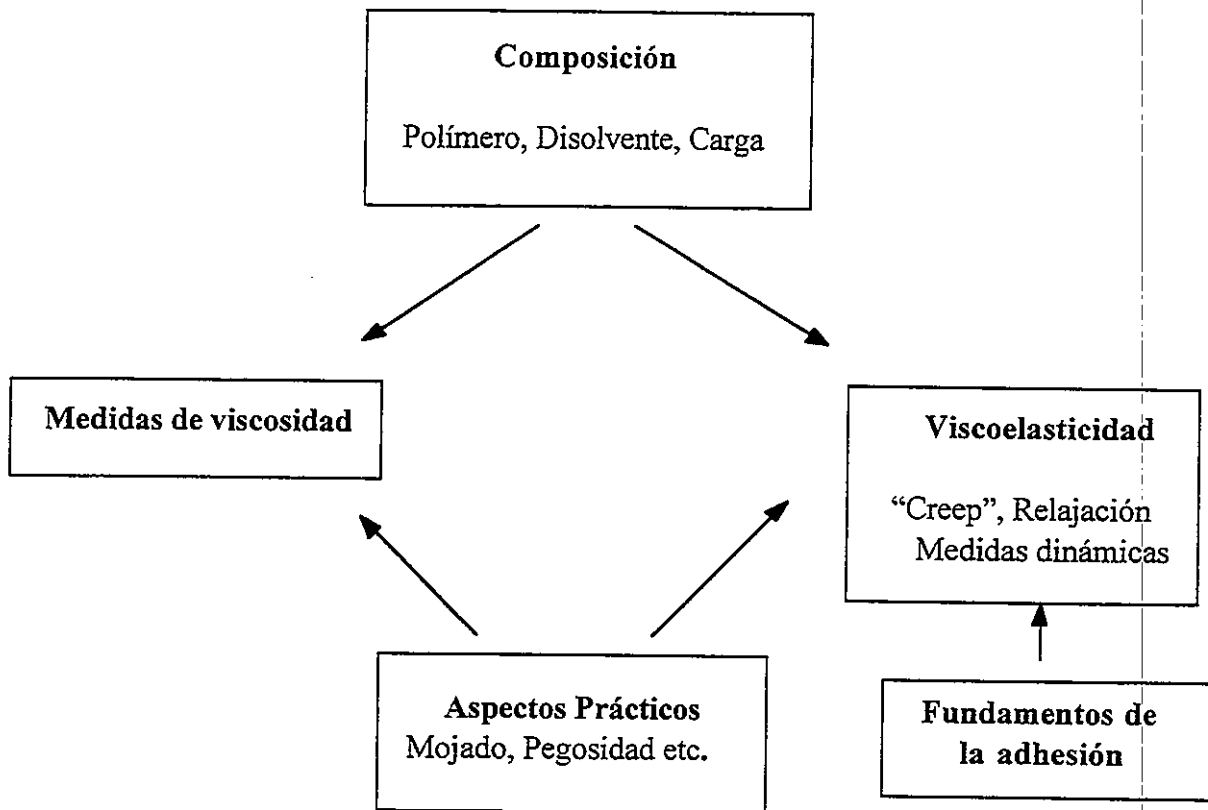


Figura 1

Aspectos Teóricos

En las últimas décadas el punto de vista reológico ha adquirido un importante peso en las teorías desarrolladas para explicar la adhesión. En la Figura 2 se reseñan algunas aportaciones a la interpretación reológica de este fenómeno. Las contribuciones de Grosch y colaboradores⁽²⁾ y Schultz y Gent⁽⁴⁾ son representativas de los primeros estudios en los que se asocia el trabajo de despegue con la energía mecánica disipada en dicho proceso. Estos autores demuestran que el factor asociado a la disipación de energía depende de la temperatura siguiendo la ecuación de Williams-Landel y Ferry.

La respuesta viscoelástica del sistema ha sido tomada como base de partida por el Premio Nobel de Física P.G. De Gennes⁽⁵⁻⁶⁾ para desarrollar un modelo teórico de la adhesión de polímeros ligeramente reticulados, extendido a polímeros fundidos no reticulados que actúan como termo-fusibles ("hot melts"), capaz de justificar el hecho experimental de que la energía de separación E_s sea mucho mayor que el trabajo termodinámico de adhesión W . De Gennes presenta el concepto de "trompeta viscoelástica" para explicar las tres regiones de propagación

de la fractura, durante la cual el adhesivo se comporta respectivamente como sólido rígido, líquido y sólido débil, llegando a la ecuación:

$$E_s = W \frac{G_N}{G_o} \quad (1)$$

donde G_N es el módulo elástico a frecuencias intermedias, asociado a la reticulación y al enmarañamiento de cadenas y G_o es el módulo obtenido de la extrapolación a frecuencia cero, observado únicamente en sistemas reticulados. Para adhesivos termo-fusibles, constituidos por polímeros no-reticulados, el módulo elástico tiende a cero a bajas frecuencias y la aplicación del modelo al fenómeno denominado “tack” o pegosidad exige la asignación de un valor del módulo a una cierta frecuencia, cuyo inverso representa el tiempo de separación θ :

$$E_s = W \frac{G_N^o \theta}{\eta} \quad (2)$$

donde W y θ se han definido con anterioridad y G_N^o y η representan respectivamente el módulo asociado al enmarañamiento de cadenas y la viscosidad del fundido.

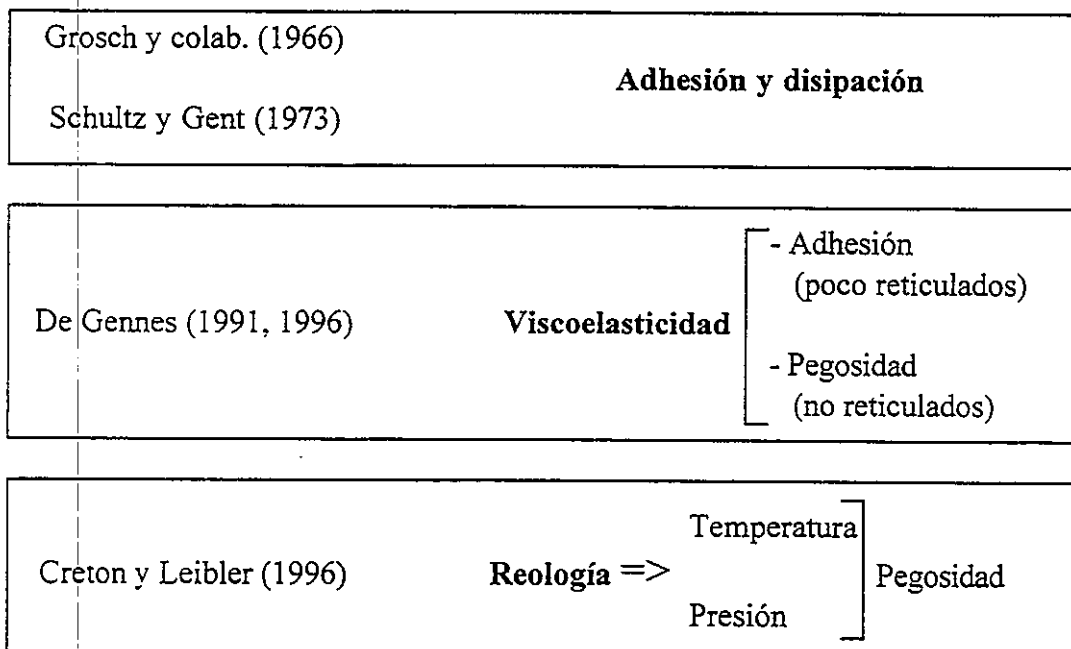


Figura 2

Los adhesivos sensibles a la presión (“ pressure sensitive adhesives”) han sido tratados como materiales viscoelásticos por Creton y Leibler⁽⁷⁾. Modelizando el contacto entre superficies estos autores demuestran que para presiones relativamente elevadas la pegosidad o tack es proporcional a $(t_c/\tau)^{1/2}$ donde t_c y τ son respectivamente el tiempo de contacto y un tiempo de relajación viscoelástica que corresponde al inicio de la zona mesetaria, asociada a enmarañamientos de cadena, en experimentos de relajación de esfuerzos.

Aspectos Técnicos

Muchas de las aplicaciones prácticas de la reología en el campo de los adhesivos conciernen a la caracterización de los componentes y a la relación de estos con el funcionamiento del producto final. Por ejemplo se observa⁽⁸⁾ que los elastómeros de distribución ancha de pesos moleculares resultan más eficaces como adhesivos sensibles a la presión que los de distribución estrecha. La correlación que existe entre la polidispersidad molecular y ciertos parámetros reológicos, como por ejemplo la capacitancia de flujo J_e^0 , permite llegar a establecer un correcto balance entre pegosidad y resistencia mecánica valiéndose de medidas reológicas. Por otra parte el carácter pseudoplástico del adhesivo facilita la formación de una película uniforme durante la aplicación de adhesivos en base solvente o acuosa, así como la penetración en el sustrato en el caso de termo-fusibles. Un requerimiento importante de estos últimos es un comportamiento resistente y flexible a la vez, lo cual puede ser controlado mediante medidas del módulo de almacenamiento y la tangente de pérdidas.

Un buen número de sistemas, como por ejemplo los adhesivos de poliuretano en base solvente, incorporan cargas inorgánicas para evitar el goteo y combeo y para mejorar la estabilidad durante el almacenaje. Estos requerimientos prácticos están asociados a comportamientos reológicos típicos de las suspensiones, tales como viscoplasticidad, pseudoplasticidad y tixotropía.

A pesar del uso creciente de las medidas reológicas, justo es reconocer que estas no pueden substituir a los ensayos específicos característicos de la adhesión. No obstante son de hacer notar los avances conseguidos en el establecimiento de una correlación entre los resultados de ensayos de pelado y las medidas viscoelásticas dinámicas⁽⁹⁻¹⁰⁾.

Bibliografía

- 1.- ASTM Designation: D 3236-73 (Reapproved 1983): 111-118.
- 2.- K.A. Grosch, J.A.C. Harwood and A.R. Payne (1966) *Nature* 212:497-497.
- 3.- A. Santamaría (1997) *Les Actes des 9e Journées d'Etude sur l'Adhésion*. Saint-Lary
- 4.- J. Shultz et A.N. Gent (1973) *Journal de Chimie Physique* 70:708-716.
- 5.- P.-G. de Gennes (1991) *C.R. Acad. Sci. Paris t. 312, Série II* :1415-1418.
- 6.- P.-G. de Gennes (1996) *Langmuir* 12:4497-4500.
- 7.- C. Creton and L. Leibler (1996) *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 34, 545-554.
- 8.- *Rheometrics Application Notes (Rheometric Scientific)*. [http:// www.rheosci.com](http://www.rheosci.com)
- 9.- A. Mayer, T. Pith, G.-H. Hu and M.Lambla (1995) *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.* 33:1793-1801.
- 10.- C. Derail, A.Allal, G. Marin and Ph. Tordjeman (1997) *J. Adhesion* 61:123-157.

ROLE DE LA RHEOLOGIE DANS L'ADHESION DES ADHESIFS PSA

C. CRETON, H. LAKROUT

Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire, ESPCI, 10 Rue Vauquelin,
75231 Paris Cédex 05.

RESUME

Les mécanismes de décollement d'un adhésif mou de type "pressure-sensitive" sont étudiés à l'aide d'une instrumentation permettant de visualiser les mécanismes de déformation de l'adhésif à l'échelle microscopique pendant l'essai.

La géométrie de l'essai est celle de la traction en couches minces (probe tack) et la forte composante hydrostatique de la contrainte provoque la nucléation et la croissance de cavités à, ou près de, l'interface entre le film d'adhésif et le poinçon rigide. Une fois formées ces cavités s'étendent d'abord dans le plan du film telles des fissures interfaciales, puis se transforment en fibrilles étirées dans la direction normale au plan du film. L'évolution des cavités lors de l'essai est discutée en fonction des paramètres rhéologiques de l'adhésif dans le cas de latex à base de polyacrylate de 2ethyl hexyle.

ABSTRACT

The debonding mechanisms of a soft adhesive are investigated with a custom designed instrument which allows the observation of the deformation of the adhesive at the micron scale.

The geometry of our test is that of probe tack and the strong hydrostatic component of the applied stress causes the nucleation and growth of cavities at or near the interface between the probe and the adhesive film. Once formed, these cavities grow first in the plane of the film, like interfacial penny-shaped cracks, and then transform themselves into fibrils, elongated in the direction normal to the plane of the film. The evolution of the cavities during the test is discussed as a function of the rheological parameters of the adhesive, for the case of a latex of poly(2-ethylhexyl acrylate).

1. INTRODUCTION

Bien que les adhésifs de type autocollant (pressure-sensitive-adhesives ou PSA) soient omniprésents dans les applications de collage moderne, relativement peu d'études se sont intéressées au détail des mécanismes de décollement de ces adhésifs.

Nous avons développé au laboratoire [1], en s'inspirant du dispositif développé par Zosel [2] à BASF, un montage de probe tack décrit sur la figure 1, qui permet l'observation des mécanismes de déformation du film d'adhésif en temps réel pendant l'acquisition de la courbe force-déformation.

Dans cette géométrie expérimentale, un poinçon à face plane d'un centimètre de diamètre est amené en contact avec un film d'adhésif d'une centaine de microns d'épaisseur déposé sur un substrat transparent. Le temps et la pression moyenne de contact sont contrôlés et le poinçon est ensuite décollé du substrat à vitesse constante. La force exercée sur le poinçon et son déplacement sont enregistrés pendant toute la durée de l'essai.

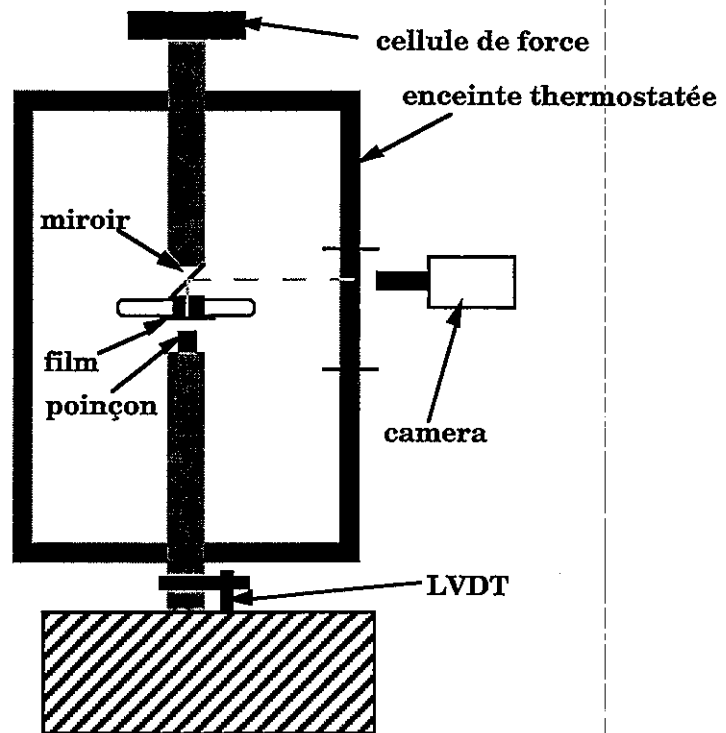
L'utilisation d'un substrat en verre permet d'observer, à l'aide d'un miroir à 45°, les mécanismes de déformation de l'adhésif et en particulier la formation et la croissance de cavités pendant la phase de décollement ainsi que d'identifier, à quel moment ces différents mécanismes interviennent dans la courbe force-déplacement.

La grande rigidité mécanique de l'appareil permet d'une part de s'affranchir de la complaisance de l'appareil de mesure (qui peut être d'ailleurs mesurée précisément) et d'autre part d'obtenir une très bonne reproductibilité de la courbe force-déformation par rapport aux appareils existant dans le commerce.

Figure 1: Schéma du montage de probe tack

Les produits que nous avons utilisés comme adhésifs modèle sont deux latex (~50% d'extrait sec) à base de Poly(2-ethylhexyl acrylate) fournis par Atochem. L'un contient 2% poids d'acide acrylique comme comonomère (PEHA-AA) tandis que l'autre ne contient que le polymère de base (PEHA). La distribution de masses moléculaires de ces polymères est très large et comprend une fraction fortement branchée et probablement légèrement réticulée.

Les échantillons ont été caractérisés rhéologiquement par un rhéomètre plan-plan de type Rheometrics RDAII et les courbes maîtresses à une température de référence de 20 °C ainsi que les facteurs de shift sont donnés sur la table I et la figure 2 respectivement.



Temperature (°C)	log a_T (PEHA)	log a_T (PEHA-AA)
-50	5.64	5.62
-40	4.22	4.25
-30	3.11	3.18
-20	2.27	2.30
-10	1.55	1.58
0	0.98	0.98
10	0.50	0.46
20	0	0
30	-0.42	-0.42
40	-0.85	-0.76
50	-0.99	-1.07

Table I: Facteurs de shift a_T pour les mesures de cisaillement du PEHA et du PEHA-AA. température de référence: 20 °C.

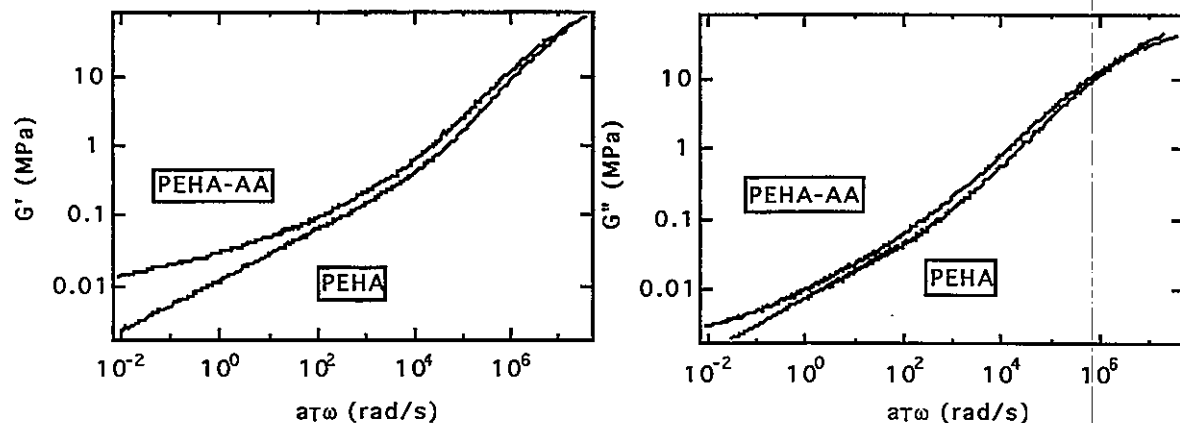


Figure 2: Modules de cisaillement G' et G'' pour les deux latex PEHA et PEHA-AA à une température de référence de 20°C.

Les essais de probe tack ont été réalisés dans une gamme de température de -20 °C à 50 °C et à une vitesse nominale de décollement variant de 1 à 1000 $\mu\text{m/s}$. La pression de contact et le temps de contact ont été maintenus constants à 1 Mpa et 1 s. respectivement. Le poinçon est en acier avec une rugosité quadratique moyenne R_a de 2 μm environ et de diamètre de 1 cm. La film a été déposé sur une lame de verre transparente à l'aide d'un râcle docteur et a une épaisseur de 70 μm environ.

2. RESULTATS

Dans ces conditions expérimentales, le film est soumis à une très forte contrainte hydrostatique lorsque le poinçon est décollé du film. A la suite de cette contrainte hydrostatique, nous avons observé, dans toutes les conditions expérimentales explorées dans cette étude, l'apparition de cavités localisées à, ou tout près de, l'interface film-poinçon mais réparties de façon homogène sur toute la surface du poinçon. Une exemple de ces cavités est donné sur la figure 3a.

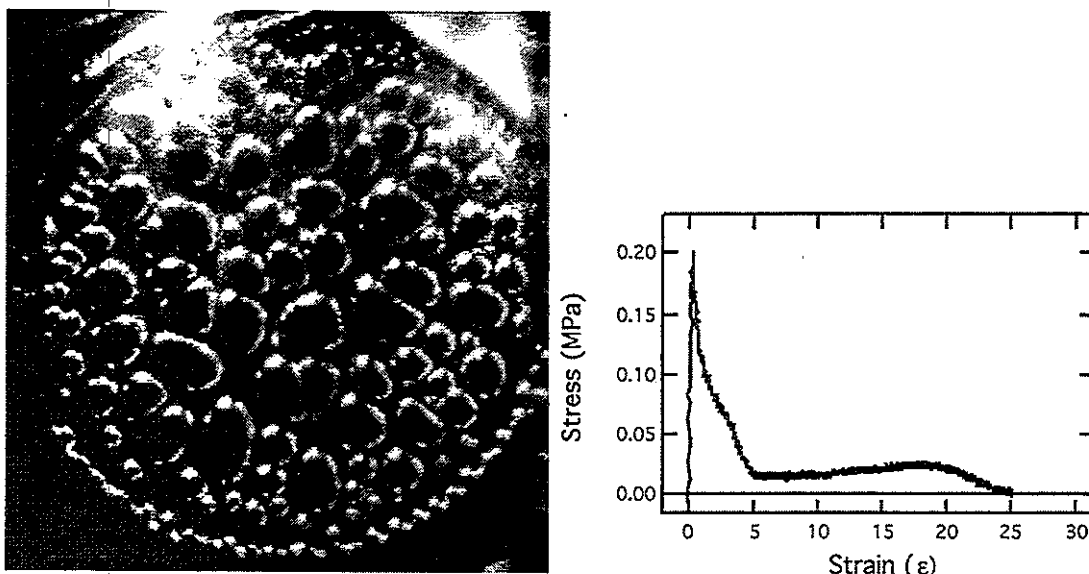


Figure 3: a) Image vue d'en dessous et b) courbe de contrainte déformation du latex PEHA. Vitesse de décollement: 10 $\mu\text{m/s}$; température: 20 °C. N.B.: La contrainte représente la force normalisée par l'aire maximale de contact et la déformation représente le déplacement normalisé par l'épaisseur du film.

L'apparition de ces cavités en grand nombre correspond au maximum de la courbe de traction mesurée expérimentalement, et montrée sur la figure 3b. La contrainte nominale diminue ensuite pour se stabiliser à un niveau constant correspondant à l'étirage d'une structure fibrillaire. La valeur de la contrainte nominale sur le plateau ainsi que la longueur de celui-ci sont liées aux propriétés de rhéologie élongationnelle de l'adhésif.

S'agissant d'adhésifs fortement viscoélastiques, il est intéressant de se pencher sur la superposition temps-température des principaux paramètres expérimentaux mesurés, soit la contrainte maximum σ_{max} et l'énergie d'adhésion W_{adh} (N.B. Il ne s'agit pas ici de l'énergie thermodynamique d'adhésion mais du travail de décollement). La figure 4 montre la courbe maitresse de σ_{max} et de W_{adh} pour les deux polymères considérés. Les facteurs a_T utilisés sont ceux de la Table I.

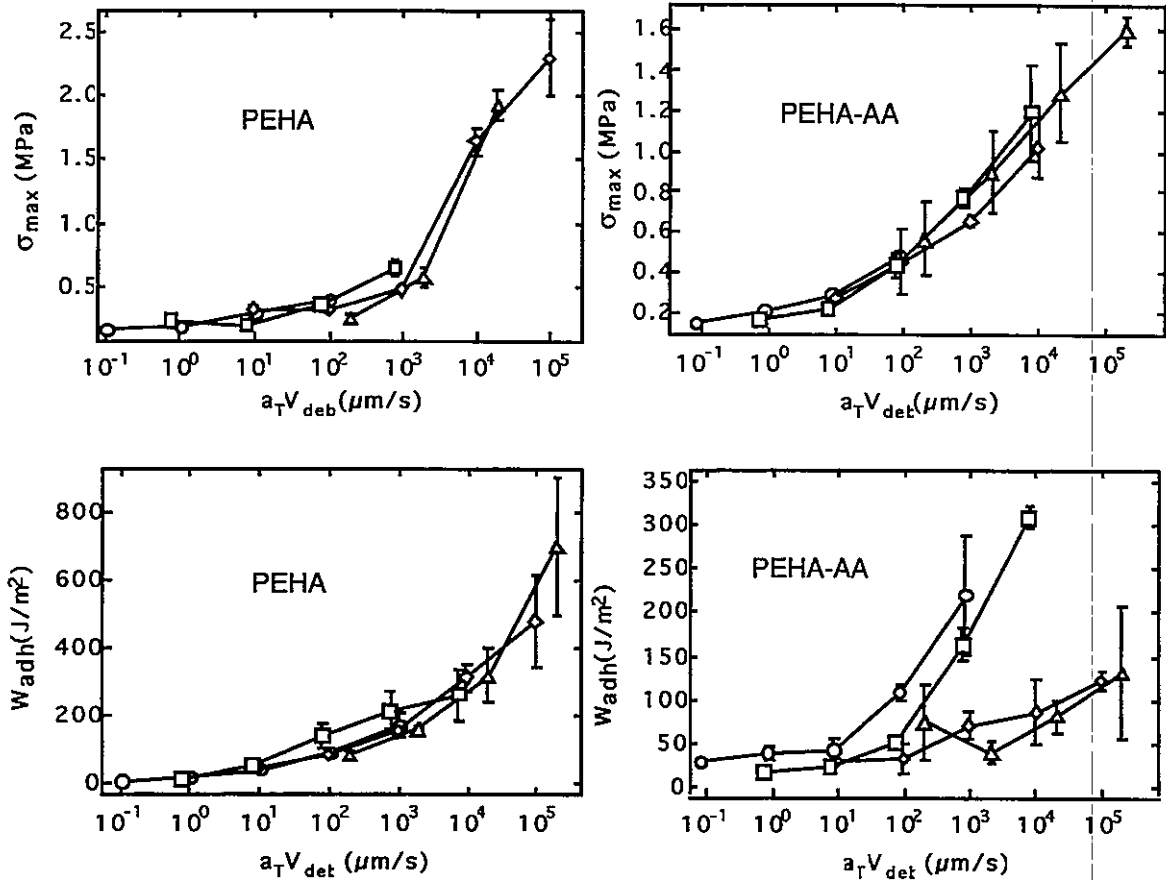


Figure 4: Courbes maitresses de σ_{max} et de W_{adh} pour les deux latex. (\circ 50°C, \square 20°C, \diamond 0°C, \triangle -20°C).

La superposition T-t fonctionne bien pour σ_{max} pour les deux latex mais W_{adh} elle n'est plus applicable pour le latex de PEHA-AA.

Ces résultat peut être interprété de la façon suivante:

La contrainte maximum mesurée expérimentalement est essentiellement reliée dans ce cas, à la cavitation de la couche d'adhésif. Cette cavitation se produit à partir de bulles d'air de taille submicronique piégées à l'interface lors de la phase d'établissement du contact entre le poinçon et l'adhésif. La croissance d'une cavité à partir d'un défaut existant a été étudiée aussi bien pour les liquides simples[3, 4] que pour les solides élastiques[5, 6]. Dans notre cas, le latex PEHA-AA en particulier se comporte plus comme un solide alors que le latex PEHA se comporte comme un gel faiblement réticulé.

Dans un élastomère Gent et al. ont montré qu'une cavité existante va subir une expansion instable lorsque la contrainte hydrostatique est supérieure à $3G$ où G est le module de cisaillement de l'élastomère[5]. Dans notre cas le module de cisaillement de l'élastomère croit avec la fréquence de sollicitation de sorte qu'on s'attend à avoir une contrainte de cavitation qui croit avec la vitesse de sollicitation. La figure 5 montre sur le même graphe la module de cisaillement des latex et la contrainte maximum de la courbe de traction. Dans le cas du PEHA-AA de comportement plus élastique, la corrélation est bonne sur toute la gamme de fréquences explorées et on trouve $\sigma_{max} = 10 G'$, mais pour le PEHA la contrainte maximum n'est plus corrélée au module de cisaillement G' pour les fréquences faibles. Dans ce régime le maximum de contrainte est contrôlé par la croissance des cavités dans le plan du film plutôt que par leur « nucléation ».

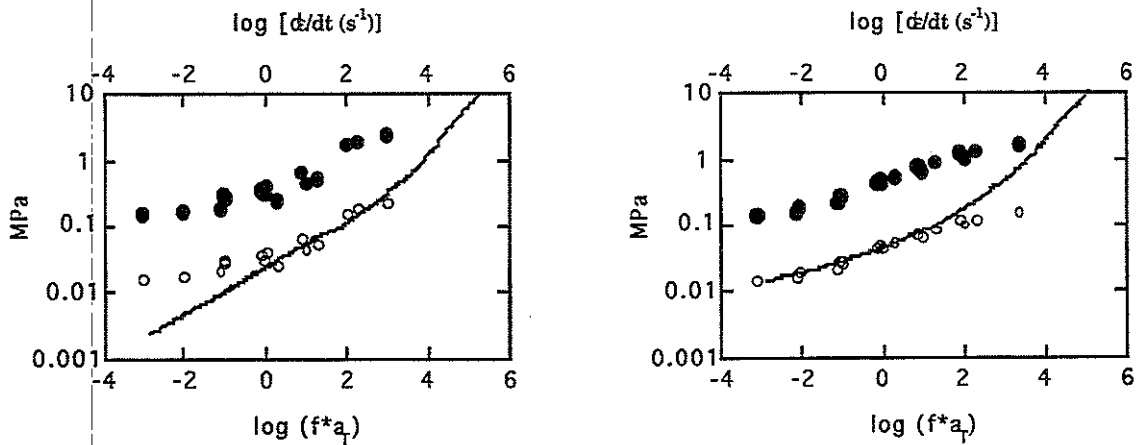


Figure 5: Comparaison entre le module de cisaillement G' en fonction de la pulsation réduite ω_r et la valeur de σ_{max} en fonction de la vitesse de déformation réduite $(d\epsilon/dt)_{a_r}$. D'après la référence [1].

Une fois que les premières cavités sont apparues, deux types de mécanismes sont observés: soit les cavités croissent relativement peu dans le plan du film et on observe une population de très petites cavités (de l'ordre de 100 μm de diamètre), soit quelques cavités croissent dans le plan de l'interface de façon analogue à un démouillage. Ce dernier comportement, illustré sur la figure 6a, est typique du latex PEHA à haute température et faible vitesse de décollement alors que le second type de comportement, illustré sur la figure 6b, est observé principalement pour le PEHA-AA de comportement plus élastique.

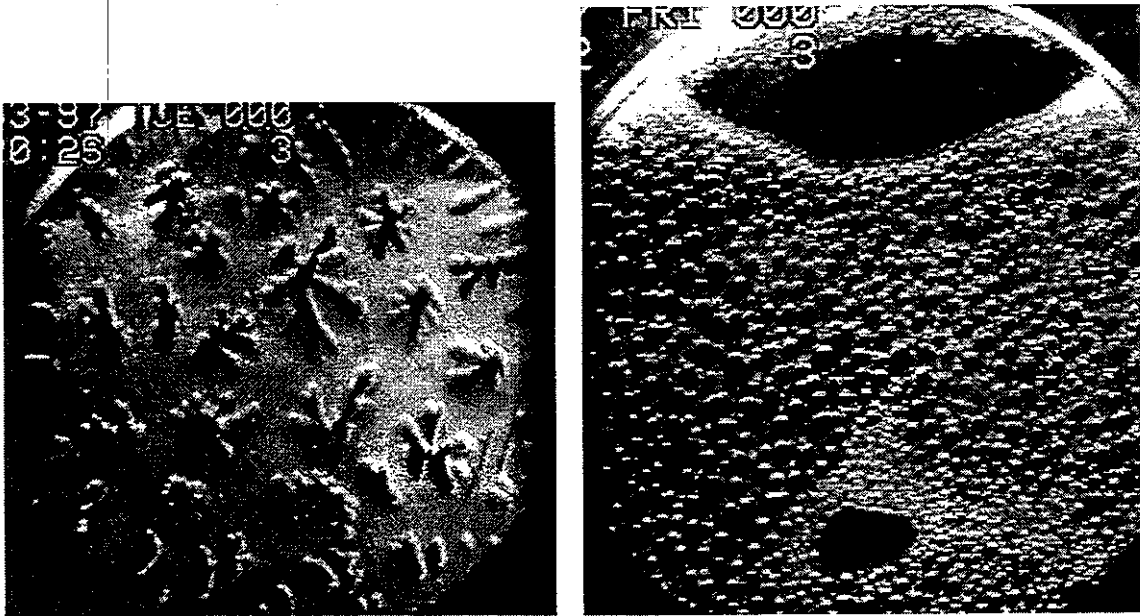


Figure 6: a) PEHA à une vitesse de décollement de 1 $\mu\text{m/s}$ et 50 $^\circ\text{C}$ et b) PEHA-AA à 10 $\mu\text{m/s}$ et 20 $^\circ\text{C}$

La figure 4 montre que la superposition t-T ne fonctionne pas bien pour l'énergie d'adhésion du latex à base de polymère PEHA-AA. Ceci est dû au caractère non-linéaire de la déformation lors de la fibrillation.

Nous avons reporté sur la figure 6, l'extension maximale des films en fonction de la vitesse de décollement réduite. Dans le cas du PEHA, l'extension maximale semble obéir à un principe de superposition alors que pour le PEHA-AA, l'extension maximale semble suivre deux comportements distincts à haute (20 $^\circ\text{C}$ et 50 $^\circ\text{C}$) et à basse (0 $^\circ\text{C}$ et -20 $^\circ\text{C}$) température.

C'est cette différence dans les mécanismes de formation des fibrilles qui est responsable de la non-superposition observée sur la figure 4.

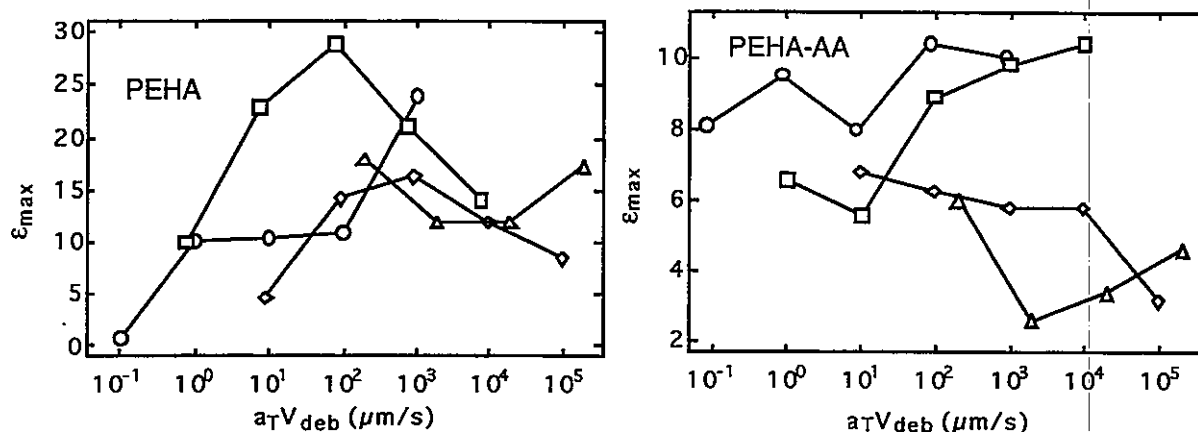


Figure 7: Elongation maximum en fonction de la vitesse de décollement réduite $a_T V_{deb}$. Figure d'après la référence [1].

L'analyse des mécanismes de décollement [1] permet de déterminer que dans le PEHA-AA, les fibrilles se décolent du poinçon alors que pour le PEHA, c'est plutôt un mécanisme de fluage du fibrille qui est responsable de la rupture finale.

En ce qui concerne le mécanisme de fibrillation, l'extension maximale observée est vraisemblablement corrélée avec les propriétés élongationnelles du polymère.

3. CONCLUSIONS

Les mécanismes de décollement d'un adhésif mou sur un substrat rigide peuvent se décomposer en trois étapes:


- 1) Une étape de cavitation à l'interface facilitée par la contrainte hydrostatique appliquée.
- 2) Une étape de croissance des cavités dans le plan de l'interface de façon analogue à des fissures ou à un démouillage
- 3) La formation de fibrilles qui seront étirées dans la direction normale au plan du film. Ces fibrilles seront soit fracturées, donnant lieu à une rupture macroscopiquement cohésive, soit se décolleront du substrat à la suite d'un rhéodurcissement du fibrille.

Les détails du mécanisme de décollement sont très sensibles aux propriétés rhéologiques de l'adhésif; en particulier, la première étape est principalement contrôlée par le module de cisaillement alors que la fibrillation est liée à ses propriétés élongationnelles.

4. REFERENCES

- [1] H. Lakrout, P. Sergot, and C. Creton, "Direct observation of cavitation and fibrillation in a probe tack experiment on model acrylic Pressure-Sensitive-Adhesives," in *Journal of Adhesion*, 1998, pp. 35.
- [2] A. Zosel, "Adhesion and tack of polymers: influence of mechanical properties and surface tensions," *Colloid and Polymer Science*, vol. 263, pp. 541-553, 1985.
- [3] J. C. Fischer, "The fracture of liquids," *Journal of Applied Physics*, vol. 19, pp. 1062-1067, 1948.
- [4] R. R. Myers, J. C. Miller, and A. C. Zettlemoyer, "The splitting of thin liquid films. Kinematics," *Journal of Colloid Science*, vol. 14, pp. 287-299, 1959.
- [5] A. N. Gent and P. B. Lindley, "Internal rupture of bonded rubber cylinders in tension," *Proceedings of the Royal Society of London, series A: Mathematical and Physical Sciences*, vol. 249 A, pp. 195-205, 1958.
- [6] A. N. Gent and C. Wang, "Fracture mechanics and cavitation in rubber-like solids," *Journal of Materials Science*, vol. 26, pp. 3392-3395, 1991.

EFFECT OF TREATING FILLERS BY SURFACTANTS ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF DISPERSIONS

Nour-Eddine El Bounia  . Pascal Brochette

Groupement de Recherches de Lacq
BP. 34, Artix-Lacq

Résumé

Dans ce travail, on recherche une amélioration de la dispersibilité des charges en augmentant leur affinité avec le milieu dispersant. Cela doit se traduire par une diminution des interactions entre particules d'où une diminution de l'état d'agglomération. La charge étudiée est une craie que nous avons traitée par un tensioactif pour atteindre différents états de surface. Les milieux dispersants utilisés sont une huile silicone et une résine époxy. Lorsque l'affinité charge / milieu dispersant est optimisée, la suspension est moins visqueuse, ce qui traduit une meilleure dispersion. Outre la possibilité d'ajuster l'état de surface de la charge de manière contrôlée, cette étude montre la pertinence de la rhéologie comme moyen de détermination du traitement optimal à utiliser pour une meilleure dispersion.

Abstract

In this work, we investigate how the modification of particle surface energy can modify the degree of aggregation, resulting in a lower viscosity. Rheological measurement is found to be a very powerful technique for this purpose. The studied filler is calcium carbonate. Its surface has been physically modified with a surfactant. The dispersing mediums used are silicone-oil and epoxy resin.

If an optimisation of the filler/continuous phase affinity is performed, the viscosity and pseudoplastic character are lowered, as a result of better dispersion. As well as the capability of controlling the interfacial state of fillers, this work shows that rheological measurement is a relevant method in determining the optimal treatment to be used for a particular filler in order to achieve an efficient dispersion.

Key words : rheology - filler - surfactant - dispersion - surface energy -

Introduction

The rheological study of emulsions and suspensions is essential in all development and application phases. It depends on particle size distribution, particle/particle and particle/continuous phase interactions, shape and volume fraction of particles (Talbi and Quemada, 1993 ; Mirta and ..., 1992). By varying these parameters, different types of rheological behaviour can be obtained : newtonian, pseudoplastic, yielding, thixotropic and dilatant. Different types of behaviour can be observed for a given system depending on temperature and shear rate (figure 1).

A model to describe flow properties of dispersions has been proposed by Quemada (Quemada, 1978 ; Andrew and ..., 1992) :

$$\eta = \eta_s (1 - \Phi / \Phi_m)^{-2}$$

where η_s , ϕ and ϕ_m designate respectively, the viscosity of the continuous phase, the volume fraction of particles and the maximal packing volume. For non- aggregating systems, the previous equation has been used successfully in predicting flow properties. However, for real dispersions, where aggregation exists, it is difficult to estimate ϕ and ϕ_m . This difficulty gives importance to the study of these systems using percolation theory (De Gennes, 1979), or considering them as fractal objects (Barnes, 1994 ; Quemada, 1989).

The aim of the present work is to study the effect of particle treatment by surfactant on aggregation. Rheology is used as an investigating technique for its high sensitivity to the microstructure of disperse systems. For this purpose, an original methodology is used to modify particle surface energy by surfactants treatment.

EXPERIMENTAL

The studied particles are calcium carbonate (chalk milicarb 200TB). They are used as a filler in polymer and adhesive applications. These particles are treated by a controlled adsorption of a bicatenaire cationic surfactant (1 micro-equivalent cationic per gram of powder). Two dispersion types are prepared : treated and non-treated chalk in a silicone oil (hydrophobic) and in an epoxy resin (hydrophilic).

For surface treatment, several small samples are prepared and every sample is exposed 12 hours to an aqueous surfactant solution under low agitation at room temperature. From one sample to another, the ratio of surfactant to powder is increased from 0.1 to 5 % by weight (the volume of water is kept constant). The precise adsorption amount on the particle surface is determined by measuring surfactant concentration remaining in the aqueous phase at equilibrium . This measure is done by potentiometric titration (specific Orion electrode 9342BN). The adsorption isotherm is thus constructed

The treated powder is dried during 12 hours at 50°C. Surface energy modification is controlled by a floatation technique in a " bi-phasic " water/octane system. This method allows a rapid determination of the optimum treatment in terms of surface energy modification from hydrophilic (non-treated powder or double-layer adsorption) to hydrophobic (single-layer adsorption). After each treatment, we verify that particle size

distribution (Malvern Mastersizer S) is not changed and does not contain any clusters. A reference sample is prepared using the method described below but without surfactant. For rheological studies, two suspensions are prepared : silicone oil filled with 20% powder and epoxy resin filled with 40% powder. Steady state flow curves are performed on a Rheometrics DSR200 viscometer in a parallel plate geometry at room temperature.

RESULTS

Surfactant adsorption and surface energy

The cationic surfactant used adsorbs very efficiently on particle surface at room temperature (figure 2). The adsorption isotherm indicates a maximal quantity of 9 micro-equivalents cationic per gram of powder, established from a concentration of 3 milli-equivalent cationic in the aqueous phase. This concentration corresponds to an initial surfactant/powder ratio of 0.5%. In general, the adsorption isotherm plateau corresponds to the formation of a double-layer on a polar surface of polar (micelles formation in the aqueous phase) and to a single-layer in the case of a non-polar surface.

The case of the chalk millicarb 200TB is however particular since this compound does not show a homogeneous wettability. In fact, floatation tests in a water/octane system show that an important fraction of powder is hydrophobic, whereas the other fraction is quite wettable. Such non-homogeneous surface energy is usual with natural materials. The treatment by surfactant as previously described, leads to an inversion of wettability of the hydrophobic fraction : near the adsorption isotherm plateau, all of the particles are in the aqueous phase of the di-phasic water/octane system.

The two suspensions studied in the present work give a slow sedimentation in absence of agitation. Sedimentation volume can give information concerning the agreement between powder surface energy and surface tension of the continuous phase. When these two quantities are equal, sedimentation volume must show a minimum, which does not depend on how this equality is obtained (Omeneyi and Snyder, 1981 ; Vargha-Butler and Zubovits, 1985). In the case of silicone oil/chalk dispersion, as depicted in figure 3, sedimentation results show effectively a clean and abrupt reduction of powder volume at the beginning of the adsorption isotherm plateau. . Beyond this point, the amount of adsorbed surfactant does not change anymore although its concentration increases

Rheological characterisation

As the powder treatment increases, viscosity and pseudoplastic character decrease. The plot of viscosity values at 5 s^{-1} versus surfactant to powder ratio r shows an abrupt decrease at $r \sim 0.5\%$ (figure 4). This critical ratio corresponds to the beginning of the adsorption isotherm plateau (figure 2) and to the minimum of sedimentation volume (figure 3). At low ratio, viscosity shows a slight increase. However, no effect on viscosity is observed for values of r higher than 0.5%.

A correlation necessarily exists between sedimentation volume and packing volume fraction. ϕ_m is in fact, a sign of the most compact particle arrangement possible considering the attractive and repulsive interactions between particles. Following this hypothesis, we can calculate ϕ_m from sedimentation volume :

$$\Phi_m = \frac{V_p}{V_s}$$

Where V_s and V_p are sedimentation and powder volume. Using this equation and Quemada model, we can express a relation between V_s and η decreases at $r \sim 0.5\%$:

$$\frac{V_{s1}}{V_{s2}} \approx \frac{\phi_{m2}}{\phi_{m1}} = \frac{1 - \sqrt{\frac{\eta_s}{\eta_1}}}{1 - \sqrt{\frac{\eta_s}{\eta_2}}}$$

The subscripts 1 and 2 are relatives to experimental points before and after the critical ratio $r \sim 0.5\%$. From sedimentation volume, we find for precedent relation a value of .23 compared to 0.22 calculated using viscosity data. This good agreement confirms the relation between rheology and particle surface energy. Since ϕ_m is very sensitive to aggregation, a surfactant treatment with $r \sim 0.5\%$ is the optimum to achieve a high degree of dispersion .

Discussion

One of the important results obtained in this study is the good correlation between rheology, sedimentation volume and adsorption isotherm. The viscosity is controlled by the variation of maximum volume fraction which depends on continuous phase/particle and particle/particle interactions. The optimal change in flow curves is performed when particle surfaces are saturated by surfactant (figure 2). In our case, it corresponds to 9 μEq s of surfactant per gram of powder. Floatation technique shows that chalk particles, initially heterogeneous in water wettability, are then completely wettable. This observation is coherent with physical-chemistry knowledge of surfactant adsorption beyond the critical micellar concentration : double-layer formation in the case of polar surface and a single-layer formation in the inverse case. There is, however, obvious contradiction between the chalk surface energy after treatment (the powder is hydrophilic), and the viscosity decrease in the case of silicone oil as a continuous phase. From surface treatment point of view, it seems logical that the powder has to be hydrophobic (to only permit Lifshitz-Van Der Waals interaction types between particles and between particles and continuous phase). Inversely, it is clear that we have to take advantage of polar interactions when the dispersing fluid itself is capable of polar interactions (Lewis acid-base type interaction).

A tentative experimental verification was performed by considering a polar continuous phase : epoxy resin filled by 40% by weight of chalk treated to 9 μEq /g . The flow curve obtained in this case (figure 5), shows clearly an inverse behaviour compared with silicone-oil dispersion. With a polar dispersing medium, particle treatment gives high viscosity values associated with a pronounced pseudoplastic character. This behaviour is a sign of aggregation induced by hydrophobic effects (low wettability).

To overcome the contradiction between rheology and floatation results, we propose the following hypothesis : The modified chalk by 9 μEq s/g of surfactant is composed of (i) polar particles having a double surfactant layer and of (ii) non-polar particles having a single surfactant layer (figure 6). This powder is hydrophilic and gives a good dispersion in water (high turbidity). For the two types of particles, the adsorption motor of the external layers is

the hydrophobic effect. When this hydrophilic powder is introduced in a fluid where hydrophobic effect is weak or non-existent (e.g. non-associated liquid), the external layers can only disappear to the profit of surfactant solubilisation in the dispersing medium. This phenomena leads to hydrophobic particles and finally to a good dispersion. It is probable that the same result can be obtained by adding a surfactant to the continuous phase containing non-treated chalk. This method is usual in formulation techniques when we use additives to improve particle dispersion . Further formulation studies tend to support this hypothesis.

Summary

Rheological behaviour of emulsion and suspension is very sensitive to particle aggregation which depends on particle/particle and particle/continuous phase interactions. Relevant physical-chemistry techniques were used to modify particle surface energy by a controlled surfactant adsorption. The treatment presented in this study is a very interesting and quite inexpensive method to adjust rheological behaviour in terms of viscosity level and pseudoplastic character. A good agreement between rheology, sedimentation volume and adsorption isotherm is found. From this result, the relevance of rheology in determining the optimal surfactant treatment is demonstrated. This offers a new complementary technique to other well known physical-chemistry methods.

Acknowledgement: We are grateful to C.Rey, L.Joseph-François & G.Lemerle for their experimental contribution, and to Ceca S.A. and Elf-Atochem for the permission to publish this work.

References

- (1) Talbi I., Quemada D (1993) Comportement rhéologique des suspensions colloïdales concentrées monodisperses et bidisperses. A : Matériels et méthodes. Les Cahiers de Rhéologie. XI-2:45-57
- (2) Aranguren M.I, Mora E, DeGroot J.V, Macosko Ch. W (1992) Effect of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts. J.Rheo. 36:1165-1182.
- (3) Quemada D. (1978) Rheology of concentrated disperse systems II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows. Reol. Acta 17:632-642.
- (4) Andrew D, Jones R, Bruce L, david B (1992) The rheology of a sterically stabilized suspension at high concentration. J.Colloid Interface Sci. Vol.150. No 1. 85-96.
- (5) De Gennes P.G. (1979) Conjoncture on the transition from poiseuille to plug flow in suspensions. Le Journal de Physique, 40:783-787
- (6) Barnes H.A. (1994) Rheology of emulsion - a review Colloids & Surfaces A-91:89-95
- (7) Quemada D. (1989) An review of recent results on rheology of concentrated colloïdal dispersions. Progr. Colloid Polym. Science 79:112-119.
- (8) Omenyi S.N., Snyder R.S., Absolom D.R., van Oss C.J. & Neumann A.W. (1981) Effect of zero van der Waals and zero electrostatic forces on droplet sedimentation.. J.Colloid Interface Sci. 81:402-409.

- (9) Vargha-Butler E.I., Zubovits T.K., Mamza H.A. & Neumann A.W. (1985)
Surface tension effects in the sedimentation of polymer particles in various liquid mixtures. J. Dispers. Sci. Technol. 6:357-379.

Figure 1

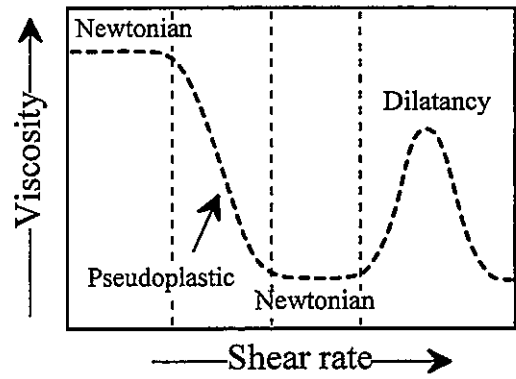


Figure 2

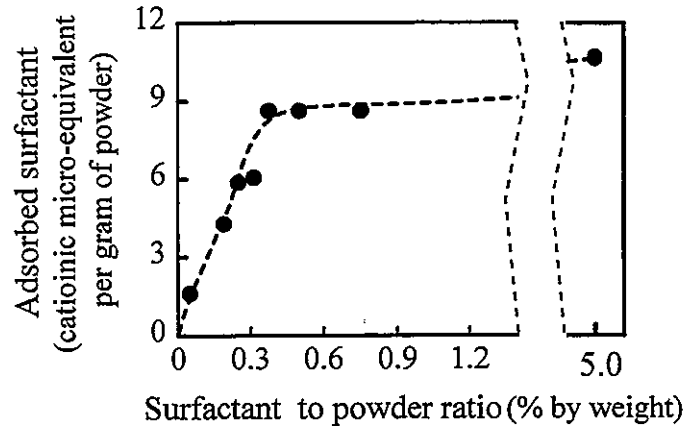


Figure 3

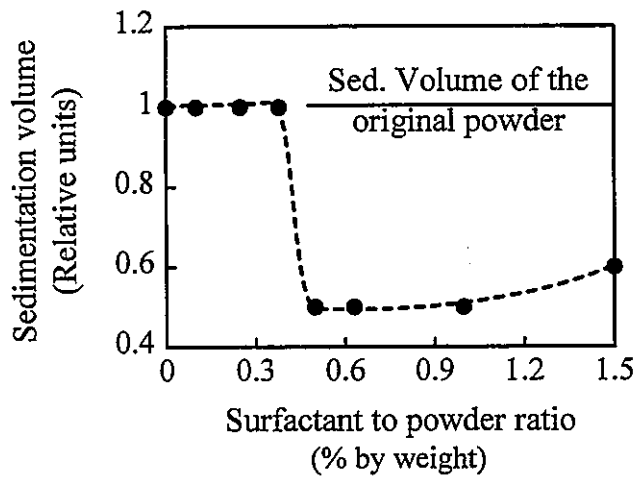


Figure 4

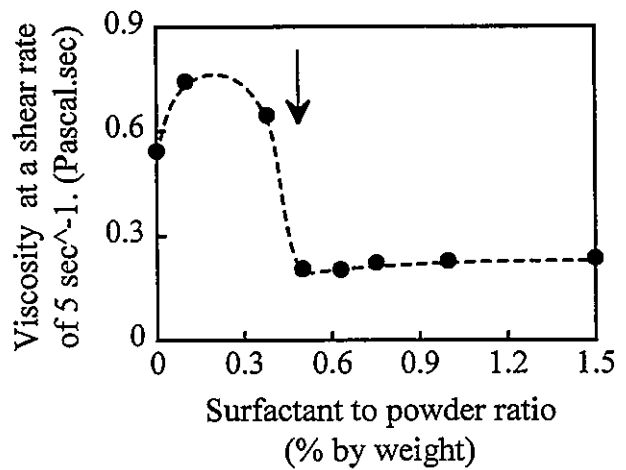


Figure 5

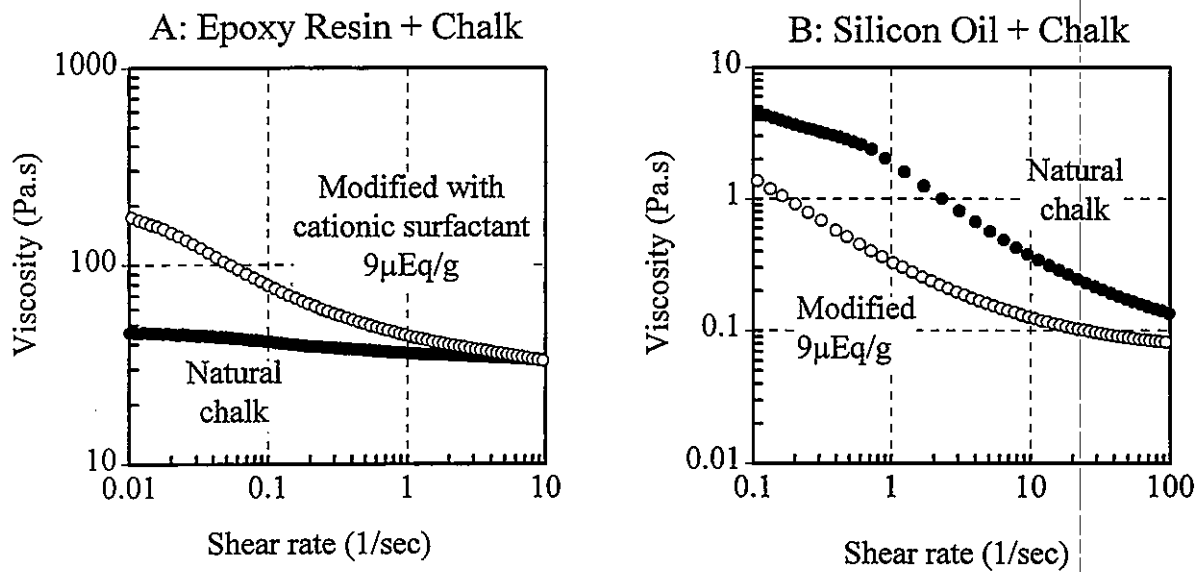
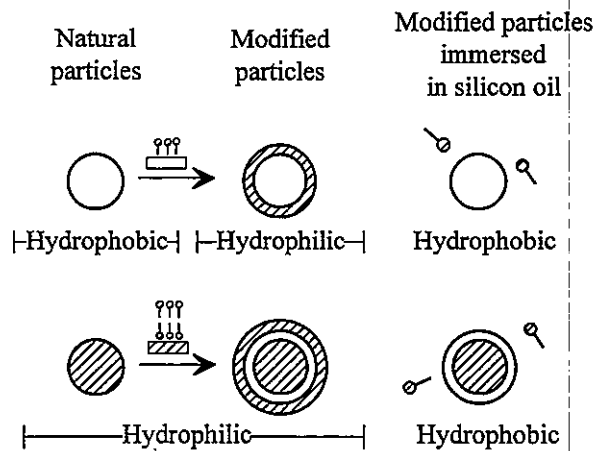


Figure 6



GLISSEMENT D'UN FONDU SUR UNE SURFACE GREFFÉE : COMPORTEMENT A GRANDE VITESSE.

C. GAY

Laboratoire Elf Atochem-CNRS, UMR 167, 95 rue Danton, B.P.108,
92303 LEVALLOIS-PERRET cedex

RESUME

Le glissement d'un polymère fondu à une surface solide dépend très fortement de la présence éventuelle de molécules ancrées à l'interface. Le cas de chaînes greffées par leur extrémité permet de réduire au minimum le nombre de paramètres indépendants. Dans des expériences récentes de E. Durliat, H. Hervet et L. Léger (PDMS greffé sur de la silice), il a été possible de contrôler la densité de greffage (E. Durliat, thèse, 1997). Ces données nouvelles ont permis de tester certains aspects des modèles moléculaires développés à la suite du modèle initial de F. Brochard et P.-G. de Gennes (Langmuir 1992). En particulier, le mécanisme élémentaire de friction initialement proposé (coulissement forcé des molécules libres à une vitesse accélérée) peut être remplacé, dans tous les régimes de basse vitesse, par un mécanisme de renouvellement du tube des chaînes greffées. Ce mécanisme prédit des comportements moléculaires nouveaux à haute vitesse, dont certains permettent de rendre compte, au moins qualitativement, de comportements macroscopiques observés récemment.

ABSTRACT

The ability of a polymer melt to slip at a solid surface strongly depends on the presence of interfacial tethered molecules. In the case of end-grafted chains, independent parameters are reduced to a minimum. In recent experiments conducted by E. Durliat, H. Hervet and L. Léger (PDMS grafted on silica), it was possible to control the grafting density (E. Durliat, thesis, 1997). These new data allowed for a test of some aspects of the molecular models that were developed after the initial model by F. Brochard and P.-G. de Gennes (Langmuir 1992). In particular, the elementary friction mechanism that was initially presented (forced sliding of free chains at an enhanced velocity) can be replaced, in all low velocity regimes, by a tube renewal mechanism for the grafted chains. This mechanism predicts new high velocity molecular behaviours, some of which allow for a yet qualitative explanation of recently observed macroscopic behaviours.

1. INTRODUCTION

Le fait que des polymères liquides puissent glisser à une surface solide est connu depuis les travaux de M. Mooney ^[1]. Il a été établi que ce phénomène était assez courant dans les écoulements capillaires (extrusion), où il se traduit par une perte de charge qui dépend du diamètre du conduit ^[2,3], et qu'il est par ailleurs souvent corrélé à l'existence d'instabilités de l'extrudat ^[3,4]. Plus précisément, la situation de glissement dans les écoulements capillaires est observée à fort débit, alors qu'aucun glissement n'est observé à faible débit. Des expériences réalisées en géométrie de cisaillement plan ont permis de montrer qu'en réalité, à faible débit, il existe un glissement, quoique notablement plus faible qu'à fort débit ^[5]. La cause du

glissement^[6], sa réduction lorsque des molécules sont ancrées à l'interface^[7] et la transition entre faible et fort glissement lorsque la vitesse augmente^[8] ont été décrites par P.-G. de Gennes et collaborateurs. Parallèlement, des travaux expérimentaux se sont attachés à contrôler l'état des chaînes présentes à la surface solide, notamment en greffant les molécules par leur extrémité tout en s'affranchissant presque entièrement de l'adsorption d'autres monomères à la surface^[9]. Récemment, les travaux de E. Durliat ont même permis de contrôler la densité de greffage obtenue^[10]. Ils ont amené une révision des modèles construits à la suite du modèle initial de F. Brochard et P.-G. de Gennes^[8]. Nous présentons ici les nouveaux éléments résultants dans la compréhension et dans les prédictions du comportement du système à haute vitesse^[11,12].

2. MECANISME DE FRICTION

En présence du polymère fondu, le comportement global de la surface greffée sous l'action du cisaillement se caractérise par une vitesse V non nulle du fondu à la surface solide. Cette vitesse est déterminée par l'équilibre entre la contrainte transmise en volume à travers le fondu et la contrainte qui résulte de la friction entre les molécules du fondu et les molécules greffées. La modélisation de ce phénomène de glissement a donc pour objet de déterminer la friction entre l'ensemble des molécules greffées (N monomères par chaîne) et celles du fondu (P monomères), en fonction de la vitesse V du fondu.

Le comportement des chaînes greffées à forte vitesse a été mieux compris grâce à un mécanisme de friction introduit récemment^[11] en remplacement du mécanisme proposé initialement^[7,8]. Le mécanisme initial repose sur le concept de coulissement forcé (figure 1a). Une chaîne P du fondu est entraînée à la vitesse V avec son tube fictif d'Edwards, formé des contraintes locales dues aux chaînes voisines du fondu. Lorsqu'elle rencontre une chaîne greffée N , cet obstacle la force à coulisser rapidement dans son tube: le temps imparti est le quotient du diamètre du tube et de la vitesse d'entraînement: $t = \Lambda_e / V$. Le coulissement rapide donne lieu à une dissipation additionnelle, qui est équivalente au travail d'une force de friction exercée par la molécule coulissante sur la molécule greffée. Cette force vaut $a\eta_P^{rep}V$, où a est la taille d'un monomère et où η_P^{rep} est la viscosité du fondu telle que la prédisent les modèles de reptation^[13,14]: $\eta_P^{rep} = (P^3/N_e^2)\eta_0$. La force totale exercée sur une chaîne greffée dépend du nombre moyen X de chaînes coulissantes qui participent simultanément à la friction (chaînes captées): $F = Xa\eta_P^{rep}V$. L'estimation de ce captage a fait l'objet de nombreux débats^[8,15,16,17].

L'image sur laquelle repose le mécanisme du coulissement forcé est en réalité paradoxale, ce qui a suscité l'élaboration d'un autre mécanisme. En effet, à basse vitesse imposée V , le temps de reptation des chaînes P du fondu est inférieur au temps $t = \Lambda_e / V$ mis par la chaîne pour coulisser. Les chaînes s'extraient donc de l'obstacle par un mouvement diffusif bien avant d'y être contraintes. Au moins pour la gamme des vitesses inférieures à:

$$V^{**} = \Lambda_e / T_{rep}(P),$$

ce qui est le cas dans les régimes de basse vitesse étudiés expérimentalement, le mécanisme doit donc être modifié si l'on cherche une image plus conforme à la réalité des mouvements moléculaires. Le mouvement de reptation des chaînes P du fondu conduit à un renouvellement continu des chaînes qui constituent localement le tube d'Edwards de chacune des molécules présentes, y compris la chaîne N greffée. Ce renouvellement occasionne une diffusion locale de chaque portion du tube. Ce processus a été décrit par Klein^[18], Daoud et de Gennes^[19] à propos de la diffusion de très longues chaînes dans un fondu (pour lesquelles ce processus de

diffusion est dominant par rapport à la reptation propre des longues chaînes). Il est possible de l'adapter ^[11] au cas de chaînes greffées (pour lesquelles le mouvement de reptation est bloqué par le greffage). Considérons en effet (figure 1b) un blob d'enchevêtrement, de taille Λ_e (N_e monomères). Sa diffusion sous l'action des chaînes environnantes du fondu peut être estimée à l'exploration d'une distance de l'ordre de Λ_e en un temps de reptation $T_{rep}(P)$, soit une constante de diffusion de $D_e = \Lambda_e^2 / T_{rep}(P)$, à un facteur multiplicatif éventuel près. La diffusion des différents blobs est décorrélée; la constante de diffusion D de la chaîne entière est donc inversement proportionnelle au nombre de blobs. Cette diffusion permet de calculer la friction de la chaîne à basse vitesse: $F = (kT/D)V$. Par comparaison avec l'expression de la friction à basse vitesse dans un fondu de faible masse (non-enchevêtré), il est possible de déterminer le coefficient multiplicatif, et l'on aboutit à l'expression suivante pour la force de friction de la chaîne (pour une discussion détaillée sur ces points, voir la référence ^[12]):

$$F = (N/N_e) a n_p^{rep} V.$$

Par opposition au coulisement forcé, ce nouveau mécanisme de renouvellement du tube détermine donc de manière non ambiguë la dépendance en N et en P : elle correspond au captage fourni par le modèle des enchevêtrements binaires ^[17,20]. Notons cependant que le mécanisme repose sur le modèle de reptation (pour les chaînes P du fondu), et qu'en conséquence l'exposant 3 correspondant (contenu dans η_p^{rep}) n'est peut-être pas exact.

Lorsque la vitesse du fondu est importante, la chaîne greffée s'étire sous l'effet de la force de friction. La chaîne est davantage étirée près de son point d'ancrage. Lorsque la chaîne atteint un degré d'étirement tel que son diamètre local Λ (taille des blobs) devient de l'ordre du diamètre Λ_e du tube d'enchevêtrement dans cette région, la friction locale γ est notablement diminuée. Cette réduction de la friction provient du fait que, la chaîne étant localement étirée, les molécules du fondu ont moins de prise sur elle. Le mécanisme de renouvellement du tube rend très bien compte de cette réduction de la friction ^[12]. En effet (figure 2a), dans la région amont où la taille est de l'ordre de Λ_e , la chaîne est orientée selon l'écoulement à l'échelle des blobs d'enchevêtrements (qui subissent la diffusion due au renouvellement du tube). En conséquence, les fluctuations de positions (et donc aussi la force correspondante) s'effectuent pour l'essentiel perpendiculairement à l'étirement, c'est-à-dire à l'écoulement (figure 2a).

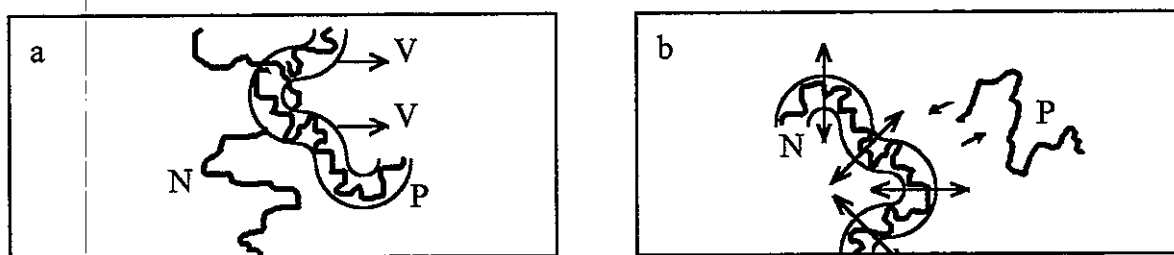


Figure 1. Mécanisme du coulisement forcé et mécanisme de renouvellement du tube.

Par comparaison avec le comportement des chaînes décrit par le premier mécanisme, ce nouveau mécanisme de renouvellement du tube permet de préciser certains aspects à haute vitesse, et d'avancer de nouvelles prédictions. Nous indiquons à présent ces apports.

3. REGIME MARGINAL

Un point essentiel du modèle initial de 1992 ^[8] est la prédiction d'un régime à contrainte constante, indépendante de la vitesse, appelé régime marginal, qui correspond à des chaînes greffées très étirées. La description de ce régime a été précisée par les références ^[15,16]. Nous indiquons ici comment le mécanisme de renouvellement du tube rend plus concrète encore cette description.

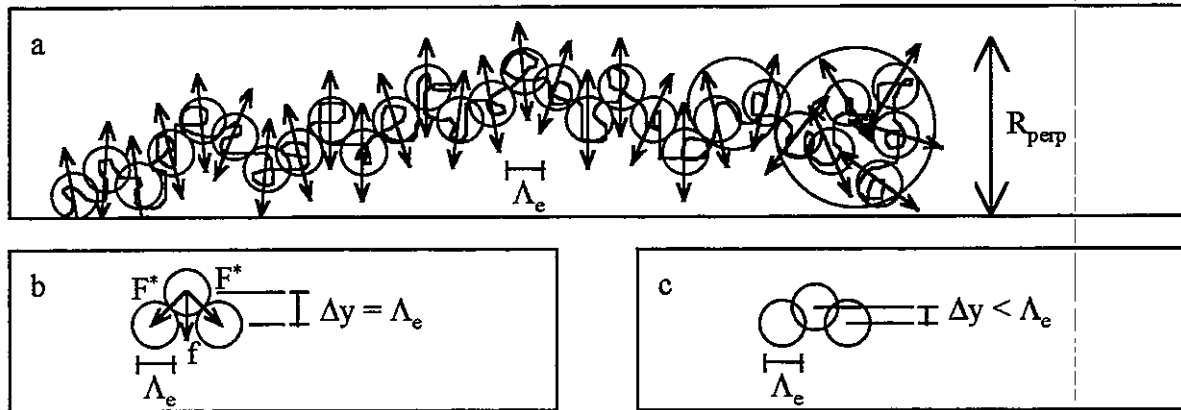


Figure 2. Régime marginal: conformation générale et réduction des fluctuations transverses.

Puisque la friction est réduite lorsque la taille des blobs atteint celle des blobs d'enchevêtrement Λ_e , l'ensemble de la chaîne prend la conformation indiquée sur la figure 2a ^[15,16]. En effet, l'extrémité libre de la chaîne est relaxée (aucune tension) et subit une force de friction (puisque le blob correspondant est gros, et que les fluctuations du tube sont donc orientées dans toutes les directions). Plus en amont, la friction cumulée de la partie aval est suffisante pour que la taille des blobs soit Λ_e . Dès lors, la friction additionnelle est faible, et la tension de la chaîne augmente peu. En conséquence, la tension au point d'ancrage correspond à celle nécessaire pour obtenir cette taille de blob (relation de Pincus ^[21]):

$$F^* = kT/\Lambda_e$$

En fonction de la vitesse, la zone très étirée (blobs Λ_e) se termine par une extrémité libre plus ou moins relaxée, sans que la force cumulée soit sensiblement changée. La force totale reste donc constante dans une large gamme de vitesse, ce qui constitue la caractéristique du régime marginal ^[8].

4. RAYON DE GIRATION TRANSVERSE

La description du régime marginal que nous venons de donner permet de prédire le rayon de giration des molécules greffées perpendiculairement à l'écoulement. En effet, dans toute la section étirée, la tension est de l'ordre de F^* ; c'est la force qui est transmise entre blobs d'enchevêtrements successifs. Si les blobs fluctuent latéralement (amplitude Δy du décalage transverse), la tension constitue une force de rappel $f = F^* \Delta y / \Lambda_e$ (figure 2b). Le travail de cette force de rappel f est de l'ordre de l'énergie thermique lorsque l'écart Δy est de l'ordre de Λ_e . Ainsi, à basse vitesse (figure 2b), toute cette gamme de décalage transverse est explorée, et le rayon de giration transverse global de la molécule est donc de l'ordre de $\Delta y (N/N_e)^{1/2}$, c'est-à-dire de l'ordre du rayon de giration idéal non perturbé $aN^{1/2}$. A plus haute vitesse, l'exploration transverse est limitée par le temps de diffusion latérale. En effet, la chaîne coulisse dans son tube, qui lui-même fluctue. Or, au cours du passage de la chaîne greffée, lorsque la vitesse V

est supérieure à V^{**} , la fluctuation de position Δy d'un blob du tube est inférieure à Λ_c pendant le temps Λ_c/V de passage d'un blob de la chaîne à cet endroit (figure 2c). Il s'ensuit que le rayon de giration transverse global de la chaîne est réduit par rapport à sa valeur non perturbée:

$$R_{perp} = aN^{1/2}(V^{**}/V)^{1/2}$$

Ainsi, au sein du régime marginal, les chaînes présentent deux régimes différents (de part et d'autre de la vitesse V^{**}) quant à leur rayon de giration transverse. Cette transition n'a cependant aucune incidence sur la force de friction F^* , puisque la description ci-dessus du régime marginal ne dépend pas de la composante transverse de la conformation de la chaîne.

5. HAUTE VITESSE ET FORTE DENSITE DE GREFFAGE

Les descriptions qui précèdent ne prennent pas en compte la densité de greffage. Elles sont donc susceptibles d'être modifiées si les chaînes greffées sont suffisamment proches pour qu'apparaissent des effets collectifs. En particulier, il a été montré ^[20,12] qu'au-delà d'une certaine densité de greffage Σ^* , l'efficacité du couplage avec le fondu sature (situation de greffage saturant), et qu'en conséquence la vitesse V^* à laquelle les chaînes greffées entrent dans le régime marginal (étirement en blobs de taille Λ_c) est proportionnelle à la densité de greffage:

$$V^* \sim \Sigma$$

Cette loi a été observée par E. Durliat ^[10], démontrant ainsi que la densité de greffage critique Σ^* est inférieure aux densités de greffage réalisées. Mais aux très fortes densités de greffage, il a été observé l'amorce d'une décroissance de V^* (figure 3a).

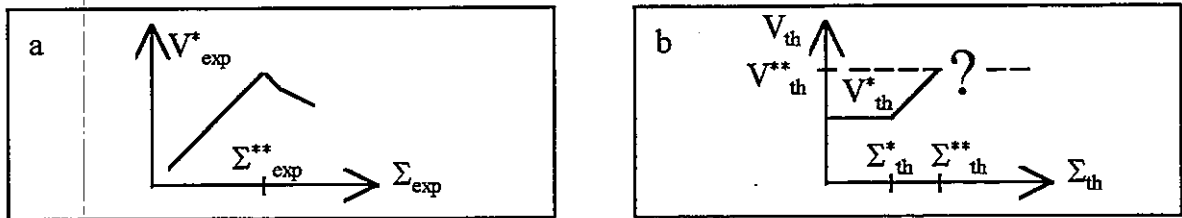


Figure 3. Comportement à haute vitesse V et densité de greffage Σ élevée.

L'origine de ce comportement peut être comprise qualitativement à partir des considérations qui précèdent. La vitesse V^* , dans le régime de greffage saturant, augmente avec la densité de greffage. Elle atteint donc la valeur de la vitesse V^{**} pour une certaine densité de greffage Σ^{**} . Or, au-delà de la vitesse V^{**} , les chaînes sont forcément dans le régime marginal. En effet, la force f_c par blob d'enchevêtrement, qui se déduit du coefficient de diffusion (elle s'écrit $f_c = (kT/D_c)V$) est de l'ordre de F^* lorsque $V = V^{**}$. En conséquence, au plus tard à la vitesse V^{**} , les chaînes atteignent le régime marginal. Le mécanisme détaillé de cette transition n'est pas élucidé (il s'agit probablement d'un effet topologique du fondu sur la couche greffée, comparable à l'action d'un peigne), mais l'existence d'une transition à une vitesse au plus égale à V^{**} est ainsi expliquée.

6. CONCLUSION

Dans le cadre des modèles moléculaires de l'interaction entre une surface solide greffée et un fondu sous cisaillement, le mécanisme de renouvellement du tube permet de décrire de manière plus complète le régime marginal à contrainte constante, avec notamment la prédiction d'un aplatissement progressif des chaînes greffées au-delà d'une certaine vitesse V^{**} . Il ouvre également la voie à une description détaillée du comportement de la couche greffée à haute vitesse et à forte densité de greffage, encore mal connu expérimentalement.

7. REMERCIEMENTS

Je remercie F. Boué, P. Fabre, P.-G. de Gennes, L. Leibler et E. Raphaël pour les discussions que nous avons eues sur ce sujet.

8. REFERENCES

- [1] M. Mooney, *J. Rheol.*, 2, 1931.
- [2] J. J. Benbow, P. Lamb, *SPE Trans.*, 3, 1963; N. El Kissi, J. M. Piau, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 37:55-94, 1990; S. G. Hatziriakos, J. M. Dealy, *J. Rheol.*, 36(5):845-884, 1992; Y. Inn, S. Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.*, 763:467-470, 1996.
- [3] A. V. Ramamurthy, *J. Rheol.*, 30(2):337-357, 1986.
- [4] M. M. Denn, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 22:13-34, 1990.
- [5] K. Migler, H. Hervet, L. Léger, *Phys. Rev. Lett.*, 703:287-290, 1993.
- [6] P.-G. de Gennes, *C. R. Acad. Sci.*, t.288 Série B, 219-220, 1979.
- [7] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, P. A. Pincus, *C. R. Acad. Sci.*, 314II:873-878, 1992.
- [8] F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, *Langmuir*, 8:3033-3037, 1992.
- [9] L. Léger, H. Hervet, Y. Marciano, M. Deruelle, G. Massey, *Israel Journal of Chemistry*, 35:65-74, 1995; L. Léger, H. Hervet, G. Massey, E. Durliat, *J. Phys. Condens. Matter*, 9:7719-7740, 1997.
- [10] E. Durliat, Thèse de doctorat, Univ. Paris-6, 1997.
- [11] C. Gay, Thèse de doctorat, Univ. Paris-6, 1997.
- [12] C. Gay, *Eur. Phys. J. B*, à paraître, 1998.
- [13] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1979.
- [14] P.-G. de Gennes, *MRS Bulletin*, 16(1):20-21, 1991.
- [15] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, P.-G. de Gennes, L. Leibler, J.-L. Viovy, M. Rubinstein, *Physica A*, 204:17-39, 1994.
- [16] F. Brochard-Wyart, A. Ajdari, L. Leibler, M. Rubinstein, J.-L. Viovy, *Macromol.*, 27:803-808, 1994.
- [17] A. Ajdari, F. Brochard-Wyart, C. Gay, P.-G. de Gennes, J.-L. Viovy, *J. Phys. II France*, 5:491-495, 1995.

[18] J. Klein, *Nature*, 271:143, 1978.

[19] M. Daoud, P.-G. de Gennes, *J. Polym. Sci*, 17:1971, 1979.

[20] F. Brochard-Wyart, C. Gay, P.-G. de Gennes, *Macromol.*, 29:377-382, 1996.

[21] P. A. Pincus, *Macromol.*, 9:386-388, 1976.

RHEOLOGIE DES ASSEMBLAGES DE PARTICULES MOUILLEES

P. Habib

LMS - G.3S - Ecole Polytechnique, 91128 Palaiseau Cedex, France

Résumé

Les assemblages de particules mouillées, grains ou fils, développent une cohésion apparente due aux forces capillaires. Deux mécanismes sont décrits et comparés aux résultats expérimentaux.

Resumen

Las ensambladuras de partículas mojadas, granos o hilos presentan una cohesión debida a las fuerzas capilares. Dos mecanismos estan descritos y comparados con los resultados experimentales.

I - INTRODUCTION

Les propriétés rhéologiques des particules mouillées sont spécialement intéressantes en ce sens qu'elles font intervenir des interfaces simples (liaisons par frottement entre grains et attraction capillaire entre particules) qui peuvent se calculer simplement et dont l'expérimentation est aisée.

II - ASSEMBLAGES DE GRAINS SPHERIQUES

Pour simplifier on va examiner d'abord le contact de deux sphères égales de rayon R (figure 1) reliées par une goutte d'eau.

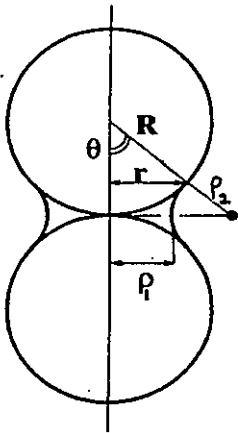


Figure 1 Contact humide entre deux grains : Notation.

Si les sphères sont petites on peut négliger le poids du liquide, et la surface du ménisque qui se forme autour du point de contact est une surface à courbure constante, d'une famille connue sous le nom de "surfaces de Plateau". C'est une surface de révolution qu'on peut assimiler à une portion de tore, et cette approximation est d'autant meilleure que la goutte d'eau est petite. Si le rayon de courbure externe ρ_2 est plus petit que le rayon de courbure interne ρ_1 , la pression de l'eau est négative, et il apparaît une force F entre les grains. Elle est égale au produit de l'aire de la section droite de la surface mouillée par la dépression interstitielle :

$$F = \pi r^2 \cdot u, \text{ avec } u = T(1/\rho_1 - 1/\rho_2)$$

où T est la tension superficielle du liquide. Si $\rho_1 = \rho_2$ (ce qui se produit pour $\theta = 53, 1^\circ$) la pression u est nulle. Si on rajoute de l'eau, les deux grains s'écartent.

Le calcul de la force de contact en fonction de θ est assez simple. On a :

$$\rho_1 = R(\cos \theta + \sin \theta - 1) / \cos \theta ; \rho_2 = R(1 - \cos \theta) / \cos \theta ; r = R \sin \theta$$

d'où :

$$F = \pi R T \sin^2 \theta \cos \theta \cdot \left(\frac{1}{\cos \theta + \sin \theta - 1} - \frac{1}{1 - \cos \theta} \right)$$

Lorsque θ tend vers 0, la goutte devient de plus en plus petite, et la force se présente sous la forme du produit de deux quantités, dont l'une devient nulle et l'autre infinie. Cette indétermination se lève facilement et l'on obtient :

$$F(\theta \rightarrow 0) = 2 \pi R T \quad \text{Soit :} \quad F(\text{Newton}) = 4,7 \cdot 10^{-3} R_{\text{cm}}$$

La figure 2 donne pour deux sphères de rayon 1/10 mm la variation de la section mouillée $s(\theta) = \pi R^2 \sin^2 \theta$ en cm^2 et la pression négative de l'eau $u(\theta)$ en kPa. La figure 3 donne la force $F(\theta)$ en Newton entre les deux grains sphériques ; c'est une fonction décroissante de θ qui s'annule pour $\theta = 53,1^\circ$. On remarquera que la valeur de F varie d'un peu moins de 12 % entre $\theta = 0$ et $\theta = 10^\circ$.

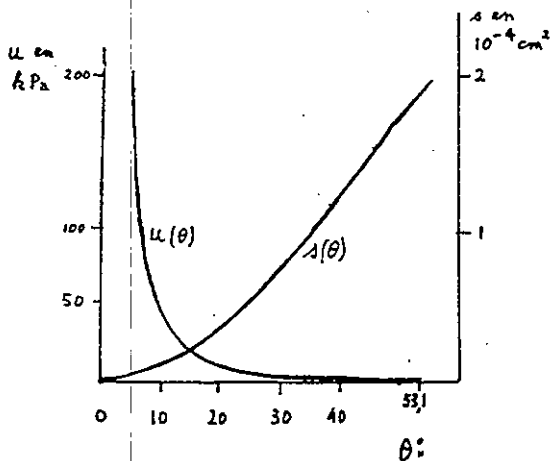


Figure 2 Variation de la dépression interstitielle u et de la surface mouillée s en fonction de l'angle θ (rayon des sphères $R = 1/10$ mm)

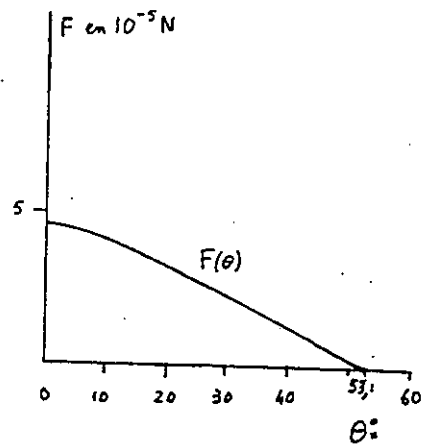


Figure 3 Variation en fonction de l'angle θ de la force d'attraction F entre deux sphères de rayon $R = 1/10$ mm : $F = s(\theta) \cdot u(\theta)$.

A titre indicatif, la teneur en eau de saturation de l'assemblage cubique de sphères de silice est de 25,2% et la teneur en eau correspondant à tous les ménisques égaux à chaque contact avec $\theta = 53,1^\circ$ (c'est-à-dire avec des forces nulles entre tous les grains) est de l'ordre de 3,3%, ce qui est très petit et, celle qui correspond à $\theta = 10^\circ$ est encore beaucoup plus petite.

A partir de la force F qui s'exerce entre deux grains, on peut trouver la contrainte de confinement équivalente : il suffit de diviser la projection des forces de contact qui agissent sur un grain par la surface de la section droite du volume cylindrique qui entoure ce grain. Cela dépend donc de F , mais aussi du nombre et de la distribution dans l'espace des contacts avec les autres sphères. Pour des sphères égales, le nombre minimal de contacts est de six, et il est obtenu avec l'assemblage cubique. Le nombre maximal est de douze et correspond à l'assemblage hexagonal compact.

Pour l'assemblage cubique, il vient : $p = 2\pi R T / 4R^2 = \pi T / 2R$

Pour l'assemblage hexagonal par couches superposées (huit contacts par grain), on obtient, dans la direction perpendiculaire au plan hexagonal $\sigma_3 = 2\pi R T / 2\sqrt{3} R^2 = \pi T / \sqrt{3} R$, et dans le plan hexagonal dans un alignement de sphères : $\sigma_1 = 4\pi R T / 3,24 R^2 = \pi T / 0,81R$

Cet état de contraintes n'est pas isotrope ; il est néanmoins stable car les liaisons capillaires sont des forces intérieures.

Enfin pour l'assemblage hexagonal compact, la contrainte équivalente dans une file d'un plan hexagonal est $p = 6 \pi R T / 2,52 R^2 = \pi T / 0,42 R$. C'est-à-dire, respectivement :

Cubique : $P_{\text{(baryes)}} = 118/R_{\text{(cm)}}$	Soit encore :	$p_{\text{(g/cm}^2\text{)}} = 0,118/R_{\text{(cm)}}$
Hexagonal huit contacts : $\left\{ \begin{array}{l} \sigma_3 = 136/R \\ \sigma_1 = 290/R \end{array} \right.$		$\left\{ \begin{array}{l} \sigma_3_{\text{(g/cm}^2\text{)}} = 0,136/R_{\text{(cm)}} \\ \sigma_1_{\text{(g/cm}^2\text{)}} = 0,290/R_{\text{(cm)}} \end{array} \right.$
Hexagonal compact : $p = 561/R$		$p_{\text{(g/cm}^2\text{)}} = 0,561/R_{\text{(cm)}}$

On voit que la dépendance de la pression équivalente avec le mode d'assemblage est forte puisqu'elle peut varier de 1 à 5 et ceci explique pourquoi les enfants qui font des pâtés de sable sur la plage ont intérêt à tasser le plus possible le sable dans leurs seaux pour obtenir un matériau plus résistant.

On fera plus loin des applications numériques avec le sable de Fontainebleau qui est un sable bien calibré dont le diamètre du grain moyen est de 0,2 mm et l'on prendra comme valeur raisonnable de la pression équivalente $p_{\text{(g/cm}^2\text{)}} = 0,3/R_{\text{(cm)}}$ car l'ordre de grandeur du nombre moyen de contact par grain d'un ensemble granulaire normalement serré est de 9.

Pour un sable dont la granulométrie est étalée, cette estimation est probablement pessimiste car, pour les grains petits, la pression équivalente est sans doute plus forte, même si le nombre de contacts est plus petit pour les petits grains que pour les gros grains parmi les petits (figure 4) : ce serait par exemple le cas du sable de Fontainebleau impur.

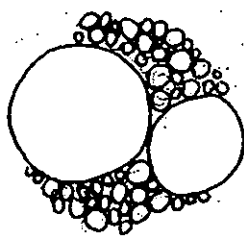


Figure 4 Mélange de grosses et de petites sphères.

De toutes façons les expressions précédentes montrent que la relation entre la pression équivalente et le rayon des particules est en $1/R$. C'est-à-dire que ces effets peuvent devenir très importants pour des poudres très fines et, a fortiori, pour les argiles. Il s'agit là évidemment d'ordres de grandeur qui, même s'ils ont l'air raisonnables, ne représentent pas toute la physique du système car il peut se produire d'autres liaisons que capillaires, avec, par exemple, mise en commun des molécules des réseaux d'eau adsorbée par les grains, ou par cristallisation de sels minéraux aux contacts, au cours du séchage.

La force limite entre des grains sphériques de rayons inégaux, comme ceux de la figure 4, est probablement différente de celle qui existe entre des sphères égales. On peut examiner le cas particulier extrême du contact d'une sphère sur un plan. On voit immédiatement que le centre d'un cercle générateur d'un tore tangent à la sphère et au plan est situé, dans le plan de la figure 5, sur une parabole de directrice Δ et de foyer le centre de la sphère, c'est-à-dire d'équation $y = x^2/4 R$. Lorsque le rayon du tore tend vers zéro, il y a, à nouveau, une indétermination et l'on trouve que la force limite de contact tend vers $F = 4 \pi R T$, c'est-à-dire le double de la force limite du contact de deux sphères égales, ce qui est à peu près évident géométriquement.

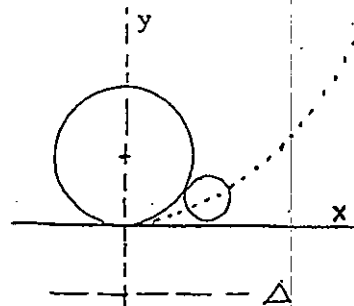


Figure 5 Contact entre une sphère et un plan

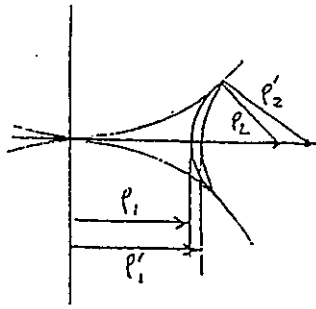


Figure 6 Ménisque avec angle de mouillage.

Mais peut-être que le mouillage n'est pas parfait et qu'il existe un angle de contact entre le ménisque et les grains. Intuitivement, cela ne doit pas changer grand-chose parce qu'on voit bien, sur la figure 6, que ρ'_1 et ρ'_2 sont tous les deux un peu plus grands que ρ_1 et ρ_2 de la figure 1.

Effectivement, le calcul de la force limite F donne, en levant l'indétermination :

$$F = 2 \pi R T \cos \mu$$

Avec $\mu = 10$ ou 20° , on a : $\cos \mu = 0,98$ ou $0,94$, ce qui montre que l'angle du mouillage n'a pas une grande importance.

III - GRAINS DE FORME QUELCONQUE

Pour des grains non sphériques mais lorsque le contact reste de révolution (deux lentilles, ou deux ballons de rugby coaxiaux, les uns sur les autres) les rayons de courbure R , ou R_1 et R_2 , des contacts n'ont plus grand-chose de commun avec ce que les géotechniciens appellent le "diamètre ϕ " des grains (obtenu par tamisage).

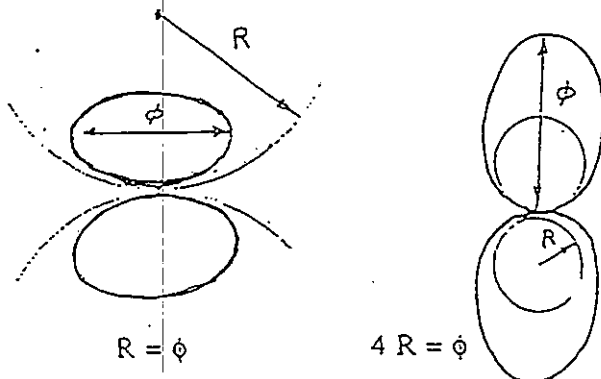


Figure 7 Grains de forme non sphérique.

Pour un assemblage cubique, si on admet que $2R/\phi$ reste compris dans l'intervalle $(1/2, 2)$, dans le premier cas, la contrainte équivalente liée au contact humide sera de l'ordre de $2\pi T/\phi$, et dans le second, de : $\pi T/2\phi$ (figure 7).

Que se passe-t-il enfin si la surface du grain en contact avec un plan n'est pas de révolution autour de la normale de contact ? On voit facilement que l'approximation de la forme torique du ménisque devient insuffisante. En particulier, si on se place dans les plans normaux contenant le plus grand et le plus petit cercle osculateur du point de contact, on voit que l'équivalent de ρ_1 de la figure 1 est plus grand pour le plus petit cercle. Comme $1/\rho_1 - 1/\rho_2 = \text{Cte}$, il en résulte que ρ_2 doit aussi être plus grand, et la surface du ménisque n'a plus qu'une ressemblance lointaine avec un tore. Ce serait encore pire pour le contact quelconque de deux grains quelconques. Mais, on se rend bien compte aussi que cela ne doit pas changer grand-chose à l'existence d'une force limite d'attraction. Sauf pour le contact pointu : en effet, dans le cas d'une pointe conique, l'assimilation de la surface du ménisque à un tore est manifestement insuffisante (figure 8) mais on peut faire le calcul autrement. Si h est la hauteur mouillée du cône d'angle au sommet 2α , la force que le ménisque exerce sur le grain est $F = T 2\pi h \sin \alpha$, qui tend vers zéro en même temps que h , de sorte que la force limite est nulle. Ce résultat aurait pu d'ailleurs être considéré comme intuitif en exprimant que la pointe du cône pouvait être assimilée à une sphère de rayon nul.

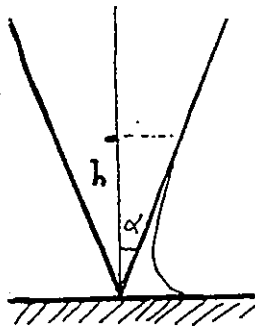


Figure 8 Contact d'une pointe.

En résumé, en dehors du contact pointu, les figures 1, 5, 6 et 7 montrent que plus le rayon de courbure de contacts approximativement sphériques est petit, plus la force limite de contact (de la forme λR) est petite, mais plus la pression équivalente (de la forme $\frac{\mu}{R}$) est grande ; la pression équivalente est d'autant plus grande que l'ensemble des grains est compact et la forme des grains introduit aussi une certaine dispersion. Pour des sables concassés, il faut penser que les contacts aigus ne doivent pas être comptés. En définitive, on peut admettre comme pression équivalente pour un sable de Fontainebleau humide (avec des grains moyens de diamètre $2 \cdot 10^{-2}$ cm) : $p = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^2 = 3 \text{ kPa}$. Avec un angle de frottement interne $\varphi = 35^\circ$, la cohésion $c = p \text{ tg } \varphi = 2,1 \text{ kPa}$ et la résistance à la compression simple R_c d'un pâte de sable est :

$$R_c = p \left[\text{tg}^2 (\pi/4 - \varphi/2) - 1 \right] = 8 \text{ kPa} .$$

Ce résultat est valable pour les petites teneurs en eau lorsque la phase liquide est discontinue, et c'est sans doute un maximum qui ne peut être atteint que si tous les contacts entre grains sont liés par des petits ménisques.

IV - CAS DES GRANDES TENEURS EN EAU

Tous les résultats précédents sont essentiellement valables pour les faibles ou très faibles teneurs en eau. Pour les grandes teneurs en eau, proches de la saturation il faut envisager un deuxième mécanisme.

Pour les grandes teneurs en eau, lorsque la phase liquide est continue et que l'eau s'évapore, ou que sous l'effet des contraintes il se produit une dilatance du squelette granulaire, il se forme à la surface du sable des ménisques concaves qui engendrent une dépression capillaire. Bien entendu, la valeur la plus grande qui sera atteinte par cette dépression sera donnée par le ménisque dont la forme sphérique aura le rayon le plus grand. Prenons à nouveau un assemblage de grains sphériques de rayon R . Avec un empilage cubique entre quatre grains on peut placer une bulle dont le rayon est $0,4 R$. Il peut y avoir aussi des empilages plus compacts où l'on ne peut placer que des bulles de rayon $0,2 R$. Mais ce sont les plus grosses bulles qui vont imposer la limite de la dépression interstitielle. Avec le sable de Fontainebleau pur, on obtient ainsi une dépression interstitielle $2T/0,4R = 3,7 \text{ kPa}$, qui est assez voisine de ce qui a été calculé pour les très faibles teneurs en eau et par conséquent qui donne une résistance à la compression simple du même ordre de grandeur.

V - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Il faut comparer maintenant ces estimations avec les résultats expérimentaux. Les expériences sont très simples à réaliser. On tasse le sable dans un moule cylindrique. On mesure la résistance à l'écrasement des éprouvettes de sable ainsi constituées en fonction de la teneur en eau et de la densité sèche de façon à séparer ces deux paramètres.

Pour $w = 0$ et pour $w = w_s$, on obtient évidemment $R_c = 0$; avec le sable de Fontainebleau pur pour les petites et pour les grandes teneurs en eau, on obtient des résistances à la compression simple de l'ordre de 5 à 10 kPa, et pour les valeurs intermédiaires des résultats très dispersés, mais plus faibles.

La figure 9 indique les résultats obtenus avec un sable de Fontainebleau impur, c'est-à-dire comportant des éléments beaucoup plus fins. Les résistances à la compression simple des pâtes de sable correspondants sont beaucoup plus fortes, de 30 à 40 kPa, avec, là encore, deux valeurs maximales pour les petites et les grandes teneurs en eau, et entre les deux un domaine assez dispersé.

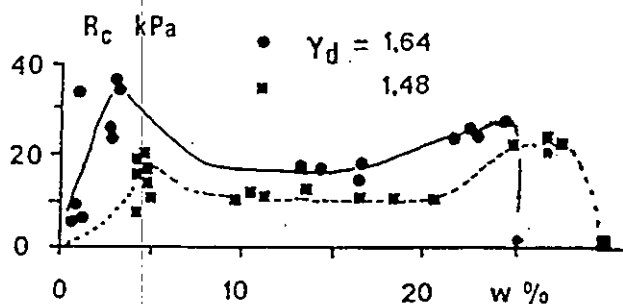


Figure 9 Résistance à la compression simple du sable de Fontainebleau contenant des fines en fonction de la teneur en eau w (pour deux densités sèches).

Cette dispersion correspond sans aucun doute à la difficultés de réaliser un mélange bien homogénéisé de sable, d'eau et de gaz, avec des gouttes formant cols entre grains, et des bulles d'air dans des interstices statistiquement équivalents. Il faut évidemment faire très attention, au moment du compactage des éprouvettes d'essais, que la densité sèche reste constante pour que l'angle de frottement interne du sable soit constant. Enfin, si on ajoute un "mouillant", les résistances s'effondrent spectaculairement.

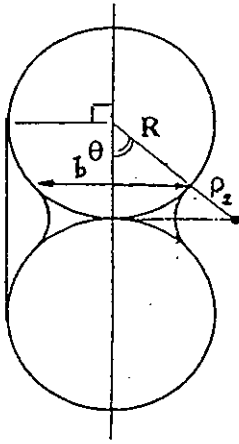
Mais pourquoi la résistance à la compression simple, même dispersée, est-elle plus faible dans le domaine intermédiaire des teneurs en eau ? Parce que les deux phénomènes ne sont pas additifs et même s'opposent. Lorsque la quantité d'eau dans un col augmente (par mélange ou par condensation), l'angle θ de la figure 1 croît, la force F au contact décroît et elle devient même répulsion dès que θ dépasse $53,1^\circ$. D'autre part, les forces de contact F proviennent de ménisques dont les courbures principales sont de signes contraires, alors que les ménisques concaves qui se forment en surface du sable (par évaporation ou par dilatance) ont des courbures principales de même signe. Plus la phase liquide devient continue, plus elle détruit les forces de contact, pour les remplacer par le confinement dû à la dépression interstitielle. Cette destruction des forces de contact provient du fait que la dépression interstitielle dans un col est beaucoup plus forte que celle qui est créée par les ménisques d'une phase continue. Si celle-ci est de l'ordre de 3,7 kPa pour le sable de Fontainebleau, on voit d'après l'expression donnant la valeur de u et de la figure 2 que cette valeur est atteinte lorsque θ est un peu inférieur à 30° valeur pour laquelle la force F (figure 3) est pratiquement égale à la moitié de la force limite $F(\theta \rightarrow 0) = 0,47 \cdot 10^{-5} \text{N}$.

Ainsi, au cours du séchage d'un sol saturé, les deux mécanismes, dépression interstitielle provoquant le retrait, puis forces limites de contact F , engendrent des contraintes équivalentes qui sont des fonctions en $1/R$ et qui peuvent engendrer des résistances à la compression simple très grandes. Les mêmes calculs que précédemment montrent que pour un silt, c'est-à-dire une farine minérale dont les grains ont un diamètre voisin de $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$, on peut avoir après séchage une résistance à la compression simple de l'ordre de 80 kPa, et pour une argile sèche ($2 R < 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$) une résistance à la compression simple supérieure à 0,8 MPa, ce qui sont des ordres de grandeurs acceptables.

VI - ASSEMBLAGE DE FILS

La figure 1 peut représenter la coupe du problème bidimensionnel de l'attraction de deux cylindres de rayon R reliés par un film liquide : il suffit d'appeler b (largeur du contact

mouillé) ce qui était $2r$ et de considérer que ρ_1 est infini (génératrice du ménisque du contact). On remarque sur la figure 10 que la dépression interstitielle s'annule pour $\theta = 90^\circ$ puisqu'alors la surface du ménisque est plane (en négligeant les action de la pesanteur).



On peut alors étudier le cas des fils qui s'attirent lorsqu'ils sont mouillés. La force F entre deux cylindres, de longueur unitaires, reliés par un film liquide est :

$$F = S \cdot u = b \cdot \frac{T}{\rho_2} = 2R \sin \theta \cdot \frac{T \cos \theta}{R(1 - \cos \theta)} = T \frac{\sin 2\theta}{1 - \cos \theta}$$

ce qui montre d'une part que pour un même θ la force F est indépendante du diamètre du cylindre, ce qui n'était pas évident a priori, mais surtout, d'autre part, que cette force tend vers l'infini lorsque θ tend vers zéro. La figure 11 présente les variations de $S = 2R \sin \theta$ et de

Figure 10 Contact de deux cylindres.

$u = \frac{T \cos \theta}{R(1 - \cos \theta)}$ en fonction de θ . La figure 12 présente la variation de $F = \frac{T \sin 2\theta}{1 - \cos \theta}$ en fonction de θ .

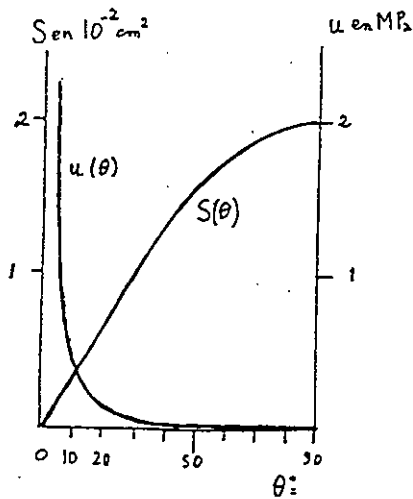


Figure 11 Variation de la pression interstitielle et de la surface mouillée S du contact de longueur unitaire de deux cylindres de rayon $R = 10^{-3}$ cm en fonction de l'angle θ .

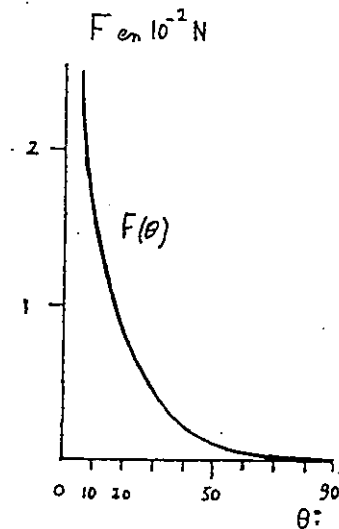


Figure 12 Variation d'attraction F entre deux cylindres de longueur 1 cm en fonction de l'angle θ .

Bien entendu une force infinie cela n'existe pas, parce que les génératrices d'un fil ne sont jamais parfaitement rectilignes et aussi parce que force infinie signifie traction infinie dans l'eau du contact, ce qu'elle ne peut supporter sans entrer en ébullition. Mais cela montre au moins pourquoi lorsqu'on veut enfiler une aiguille il est souhaitable de mouiller le bout du fil ou pourquoi l'aquarelliste suce l'extrémité d'un pinceau pour en affiner la forme (deuxième mécanisme) mais aussi pourquoi lorsque le pinceau est devenu sec l'assemblage des fils devient dur et fragile ce qui est dû aux grandes forces qui les ont réunis au moment du séchage ($\theta \rightarrow 0$: premier mécanisme).

On obtient un résultat analogue au cas tridimensionnel avec une arête vive (au lieu d'une pointe) mais le moindre soulèvement casse le film. On ne peut soulever une arête vive en formant un ménisque que si elle n'a pas de bout, par exemple si elle est enroulée sur un cylindre ; auquel cas on tire une bulle avec la force $2\gamma L$ (L étant la longueur de l'arête et 2γ la tension superficielle des deux faces du film).

Enfin, si deux grains ont des contacts plans d'aire S , on peut les décoller facilement dans l'eau en tirant lentement (viscosité du liquide) mais pas dans l'air à cause de la formation d'un ménisque périmétral qui bloque le mouvement liquide et définit la dépression u donc la force F qui s'exerce sur la surface S .

Pour terminer, tous ces résultats sont bien vérifiés par l'expérience : une pointe mouillée n'exerce pas de force sur une surface plane, il faut quelques milligrammes pour séparer deux grains de sable mouillés et quelques grammes par centimètre de contact pour arracher une surface plane plaquée sur la génératrice rectiligne d'un cylindre.

REFERENCES

D'Arcy Thomson, (1994), "Forme et croissance", pp.72-81 (Seuil).

Guyon E. et Hulin J.P., (1997), "Granites et fumées : un peu d'ordre dans le mélange" (Odile Jacob), p. 198.

Habib P., (1997), Génie Géotechnique, p.41 (Ed. Ellipses).

Habib P. et Luong M.P., (1990), "Formation d'ornières ou compactage du sable par un pneumatique roulant sur le sol", Mém. Soc. Géol. de France, N.S., 1990, n° 157, p. 135.

**« INTERVENTION DES RELAXATIONS SECONDAIRES DANS LA RESISTANCE
AU CHOC D'UN JOINT EPOXYDE ».**

J.L. LATAILLADE, F. CAYSSIALS

Nous mentionnons dans ce travail la très bonne tenue de joints adhésifs à base de résine époxyde lorsqu'ils sont sollicités à grande vitesse de déformation, et cette performance est attribuée aux relaxations secondaires. L'exploration du comportement est effectuée en cisaillement sur une large plage de vitesses de distorsion et aussi de températures (respectivement $\dot{\gamma} \in [10^{-2} \text{ s}^{-1}, 10^4 \text{ s}^{-1}]$ et $\sigma \in [-30^\circ \text{ C}, 80^\circ \text{ C}]$).

Le modèle d'Eyring modifié par Bauwens rend bien compte de la sensibilité du seuil d'écoulement plastique à la vitesse de déformation ainsi que de la mise en évidence d'une vitesse de déformation critique associée à sa variable duale la température critique.

Par ailleurs, il y a aussi convergence avec le modèle d'Escaig fondé sur la notion de dislocation généralisée.

Ces modèles sont mis en défaut aux très basses températures du fait de processus de localisation.

BRISURE D'UN JET DE LIQUIDE DANS L'AIR

B. LOPEZ, A. SOUCÉMARIANADIN, P. ATTANÉ
Laboratoire de Rhéologie - CNRS & Univ. J. Fourier, BP 53X
38041 Grenoble Cedex 9 (France)

RESUME

Nous analysons l'importance des interactions aérodynamiques entre un jet de liquide, Newtonien ou viscoélastique, et l'air environnant.

Nous montrons tout d'abord que l'utilisation de deux techniques expérimentales permet de mesurer précisément le coefficient de croissance de la perturbation.

Les résultats expérimentaux, obtenus avec des jets de fluides Newtoniens et des solutions de polystyrènes de différentes masses moléculaires, montrent les limites de différents modèles théoriques traitant des aspects d'interaction jet liquide-air. On constate également qu'au delà d'une certaine masse moléculaire, les effets élastiques deviennent prépondérants et s'opposent à l'effet de la phase continue en stabilisant le jet.

SUMMARY

In this paper, we study the aerodynamic interactions between a liquid jet and the surrounding air. Both Newtonian and viscoelastic fluids are considered.

The use of two different experimental techniques allows us to determine accurately the growth rate.

The results obtained with the above cited fluids show that the classical theories taking into account aerodynamic interactions are limited. Moreover, we demonstrate that above a critical molecular weight, elastic effects are dominant and tend to hinder the break-up of the jet into drops.

1. INTRODUCTION

L'instabilité capillaire, conduisant à la rupture en gouttes d'un cylindre de liquide, est un sujet d'actualité, tant sur le plan fondamental que pour les applications qui lui sont associées.

Les premières études théoriques portant sur la stabilité d'un jet de liquide ont négligé la phase extérieure. Ainsi, Rayleigh a considéré un cylindre de rayon R , infini, de liquide non visqueux puis visqueux (viscosité η) [1], incompressible, au repos dans le vide. Il calcule une équation de dispersion qui donne le coefficient de croissance adimensionnel de la perturbation β' en fonction du nombre d'onde adimensionnel k' . L'instabilité du cylindre est ainsi quantifiée en fonction de la longueur d'onde λ de la perturbation appliquée : On a une rupture en goutte pour $0 < k' < 1$ soit $\lambda > 2\pi R$ avec β' dépendant de k' et du nombre d'Ohnesorge ($Oh = \eta / \sqrt{\sigma \rho R}$, avec σ tension superficielle et ρ masse volumique). La viscosité a quant à elle une influence stabilisatrice.

Dans la plupart des applications, le jet ne se forme pas dans le vide, mais est en contact, dès la sortie de la buse, avec le fluide environnant. On assiste ainsi à une interaction entre une phase dispersée, le jet, et une phase continue, l'air entourant le jet, qui s'étend à l'infini. Weber [2] effectue ainsi un calcul en instabilité évoluant temporellement (jet infini) avec une vitesse de l'air U_0 par rapport au liquide immobile. L'air est considéré ici comme un fluide parfait qui glisse sur le jet de liquide. On obtient ainsi une équation qui s'approche de l'analyse de Rayleigh [1] pour un fluide visqueux. Un terme supplémentaire prédit une

instabilité plus importante du jet due aux variations de pression que l'on trouve entre un creux et un ventre du jet perturbé.

Sterling et Sleicher [3] considèrent que Weber [2] surestime l'effet de l'air. Ils appliquent donc un coefficient, déterminé empiriquement sur la base d'expériences, réduisant l'influence du terme de pression.

Les analyses théoriques décrites ci-dessus concernent les fluides Newtoniens. Or, de nombreuses applications utilisent des jets à base de polymères, qui ont donc un comportement différent. Goren et Gottleib [4] ont introduit une loi de comportement de type Oldroyd à 8 constantes dans l'analyse linéaire de Sterling et Sleicher [3]. Ils arrivent à la conclusion que la pseudoplasticité contribue généralement à augmenter la déstabilisation du jet. Ils prennent également en compte les contraintes normales créées par le passage dans la buse, et montrent que celles-ci tendent à stabiliser le jet.

De nombreuses études expérimentales portent sur la détermination du coefficient de croissance optimum par mesure de la longueur de brisure naturelle. C'est à dire que ni la fréquence, ni l'amplitude de la perturbation ne sont contrôlées ni mesurées. Mais des mesures aussi simples ne permettent pas de découpler l'influence de la buse de l'influence de l'air [3].

Une vérification expérimentale des théories de l'instabilité capillaire repose donc sur un contrôle précis de la perturbation tant en amplitude qu'en fréquence. Ce dernier point présente de plus l'avantage de permettre une variation maîtrisée du nombre d'onde conduisant à l'obtention expérimentales de courbes de dispersion $\beta'(k')$. Deux techniques sont possibles : soit la mesure de la longueur de brisure en fonction de l'amplitude d'excitation [3], soit la mesure directe de la croissance de la perturbation par observation stroboscopique [5] ou par ombroscopie [6].

Les paramètres des expériences semblent mal maîtrisés par la plupart des auteurs dont les résultats peuvent présenter une dispersion de $\pm 10\%$ sur les valeurs de β' à k' fixé [5]. En 1990, Lin et Lian [7] font la remarque que les essais de la littérature ne constituent pas un test réellement significatif des prédictions théoriques. Ils soulignent le besoin de nouveaux essais, en particulier pour déterminer l'influence de l'air.

Nous présentons dans cet article les mesures expérimentales de β' obtenues sur un montage permettant un contrôle précis de tous les paramètres de l'écoulement. Ces mesures ont été effectuées sur une gamme étendue de paramètres pour différents fluides et par deux techniques différentes et la faible dispersion des mesures permet une comparaison avec les théories.

2. MONTAGE ET MESURES EXPERIMENTAUX

La partie hydraulique de notre montage est chargé d'assurer l'écoulement permanent (Figure 1). Un détendeur de précision permet de maintenir le réservoir contenant le liquide sous une pression stable. Puis le fluide circule dans un bain thermostaté pour un bon contrôle de la température avant de parvenir dans la buse, de diamètre nominal 70 μm .

Le résonateur chargé de perturber l'écoulement est une pastille piézo-céramique collée à une tige métallique. L'expansion et la contraction de l'ensemble provoque la perturbation initiale du jet. Celle-ci s'amplifie pour aboutir à la brisure. Le résonateur est alimenté par un générateur de fonction (source universelle HP 3245A, bande passante de CC à 1 MHz, amplitude de 0 à 200 V crête à crête). Dans nos études, nous avons alimenté la céramique piézo-électrique par un signal sinusoïdal de fréquence variable de 10 KHz à 100 KHz et nous avons utilisé toute la gamme de tension.

Par ailleurs, nous disposons de deux installations, indépendantes, permettant de mesurer le coefficient β' : La visualisation en éclairage stroboscopique et le banc d'ombroscopie laser. Ces techniques sont représentées figure 1.

La fréquence usuelle de formation des gouttes (typiquement 60000 Hz) ne nous permet pas de les observer directement. Par contre, la stabilité et la reproductibilité de cet

écoulement périodique nous permet d'en avoir une image fixe sur une caméra CCD en l'éclairant par une LED synchronisée avec le signal d'excitation. Cette installation, associée à la table de translation micrométrique sur laquelle est montée le jet, nous permet d'avoir accès à la longueur de brisure du jet, qui est la longueur entre la buse et la rupture en goutte du jet. En admettant que l'analyse linéaire [1] est valable tout le long du jet, la brisure est obtenue lorsque la perturbation est égale au rayon initial soit pour une longueur L_b telle que

$$R_0 = \epsilon_0 e^{bL_b} \quad (1)$$

En faisant l'hypothèse, raisonnable, que l'amplitude initiale de la perturbation ϵ_0 est proportionnelle à la tension V appliquée aux bornes du résonateur pour de faibles tensions, la longueur de brisure varie d'après l'équation (1) comme le logarithme népérien de la tension et le coefficient d'amplification spatial peut être calculé par

$$b = -\Delta \ln(V) / \Delta L_b \quad (2)$$

La précision de la détermination du coefficient de croissance par cette méthode dépend de la précision dans la mesure de la longueur de brisure. Cette longueur est mesurée avec une précision de 0.1% et l'erreur principale est commise sur la valeur de la tension, avec une erreur de 1%.

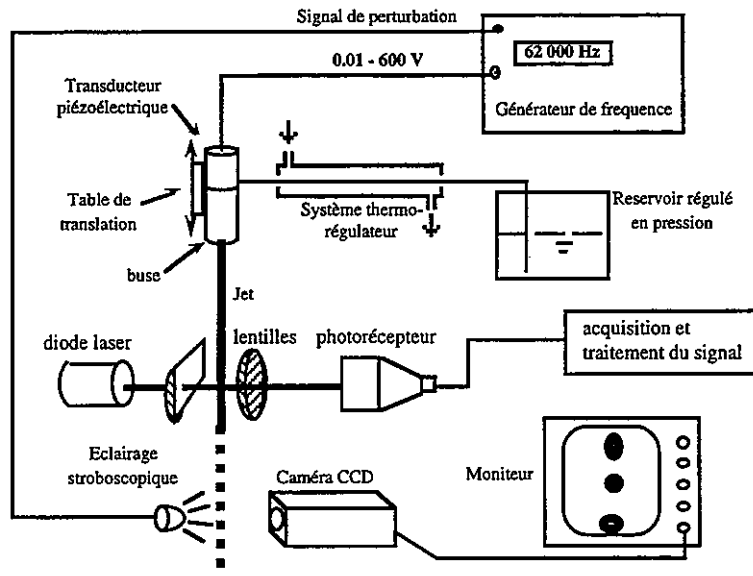


Figure 1 : Schéma du montage de génération du jet.

Considérons à présent la technique d'ombroscopie laser. Ce montage a déjà été présenté [6] et nous rappellerons ici brièvement le principe et le moyen d'accéder à la valeur du coefficient de croissance spatial de la perturbation.

Dans cet technique, proposée par Taub [8], une source laser illumine le jet de fluide opaque et un microscope forme l'image du point de croisement jet/rais lumineux sur un écran sélecteur qui contient une fente rectangulaire. Un capteur placé derrière l'écran émet un signal électrique dont la variation est proportionnelle à celle de l'ombre portée, donc au diamètre du jet D au point de croisement jet/rais lumineux (côte z).

La décomposition en série de Fourier des signaux obtenus à différentes côtes donne une relation de la forme :

$$R(z, t) = A_0 + \sum_{n=1}^N A_n(z) \cos(n(2\pi f t - \frac{2\pi}{\lambda} z) + \phi_n(z)) \quad (3)$$

On peut ainsi définir le coefficient d'amplification spatial b par :

$$b = \Delta \ln A_1(z) / \Delta z \quad (4)$$

Le coefficient d'amplification spatial est relié au coefficient d'amplification temporel par la relation $\beta = b/U_0$ lorsque la vitesse du U_0 jet est grande ([9], [10]), ce qui est vérifié ici.

3. JET DE FLUIDE NEWTONIEN

La plupart des travaux théoriques et expérimentaux sont basés sur l'instabilité de jets de liquide Newtoniens dans l'air. Nous avons donc consacré une partie de nos expériences à ce type d'écoulement. Le fluide employé est une encre opaque, de viscosité à faible gradient 4.4 mPa.s, de tension superficielle 50 mN/m, de masse volumique 1172 kg/m³.

Une mesure du diamètre du jet non perturbé donne une valeur de 67 μm, soit une contraction légèrement plus faible que les observations de Middleman et Gavis [11].

Nous présentons figure 6 les modèles théoriques de Rayleigh [1], Weber [2] et de Sterling et Sleicher [3] relatifs à un fluide visqueux ($Oh = 0.08$), ainsi que des mesures de β' effectuées pour différents nombre d'onde par les deux méthodes décrites au paragraphe précédent. Pour ces essais, la vitesse a été maintenue constante à 20 m/s et nous avons fait varier la fréquence de perturbation pour modifier le nombre d'onde.

L'utilisation de deux techniques de mesures très différentes sur le même jet nous a permis de nous affranchir d'un éventuel biais systématique des mesures. Bien que les points obtenus par ombroscopie présentent une dispersion plus importante que ceux obtenus par variation de longueur de brisure, cette technique nous sera très utile par la suite pour déterminer la croissance de la perturbation de jets de fluides non Newtonien. En effet, comme nous le verrons, seule cette méthode s'applique alors.

Nous constatons que les coefficients expérimentaux présentent un écart perceptible ($\approx 3\%$) avec la théorie linéaire temporelle [1]. Nous avons donc comparé nos résultats avec les corrections apportées par Weber [2] et par Sterling et Sleicher [3] à la théorie de Rayleigh [1] (Figure 2). Weber semble surestimer l'influence déstabilisatrice de l'air. En revanche, la minoration empirique de l'effet de l'air par Sterling et Sleicher [3] se révèle être en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

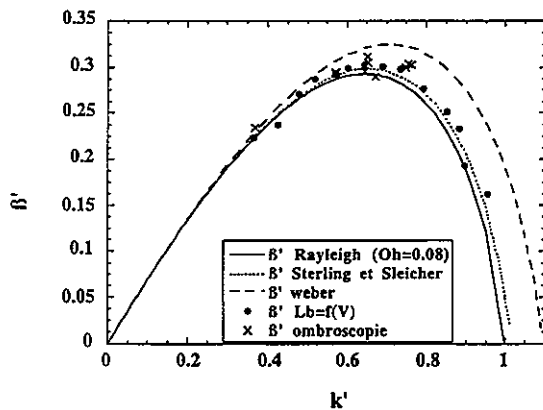


Figure 2 : Comparaison entre nos mesures expérimentales de β' et les théories linéaires.

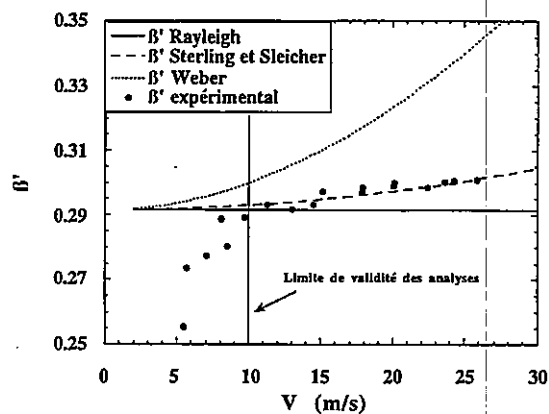


Figure 3 : Évolution du coefficient de croissance de la perturbation en fonction de la vitesse d'éjection.

Des essais supplémentaires nous ont permis de confirmer ce résultat. Selon Sterling et Sleicher [3], le coefficient de croissance varie avec la vitesse du jet à k' fixé. Or, ce coefficient reste constant si on considère l'analyse de Rayleigh [1].

Nous avons porté sur la figure 3 le coefficient d'amplification obtenu pour les deux buses par la méthode de variation de longueur de brisure. Nous avons fait varier la vitesse du jet en ajustant la fréquence de perturbation de manière à maintenir k' constant ($=0.68$).

On constate que la valeur de β' prédit par Sterling et Sleicher [3] est bien retrouvée sur une gamme importante de vitesses. La limitation en pression de notre installation expérimentale ne nous a pas permis de poursuivre les essais pour des vitesses supérieures.

En ce qui concerne les vitesses les plus faibles, on se rapproche de la vitesse capillaire ($U_{cap.} = \sqrt{\frac{\sigma}{2\rho R_0}}$), la condition de validité des théories linéaires n'est alors plus respecté.

4. JET DE FLUIDES VISCO-ELASTIQUES

Des expériences ont également été conduites avec des fluides au comportement viscoélastique. Ces fluides sont des solutions de polystyrènes monodisperses ($I_p < 1.1$) dans du méthyle éthyle cétone. La viscosité de ce solvant est de 0.63 mPa.s.

Les trois solutions dont nous disposons diffèrent entre elles par le poids moléculaire du polymère en solution M et sa concentration c . Nous nommerons les trois encres PS1 ($M=101\ 400$ g/mol, $c = 90$ g/l et $[\eta]_0=0.032$ l/g), PS2 ($M=408\ 100$ g/mol, $c = 39$ g/l et $[\eta]_0=0.07$ l/g,) et PS3 ($M=2\ 000\ 000$ g/mol, $c = 14.8$ g/l et $[\eta]_0=0.176$ l/g). Les solutions PS1, PS2, PS3 ont une viscosité en cisaillement à faible gradient de 4.01 mPa.s, une tension superficielle de 0.0237 N/m et une densité de 845, 831 et 823 kg/m³ respectivement. Ces valeurs ont été déterminées à 21°C.

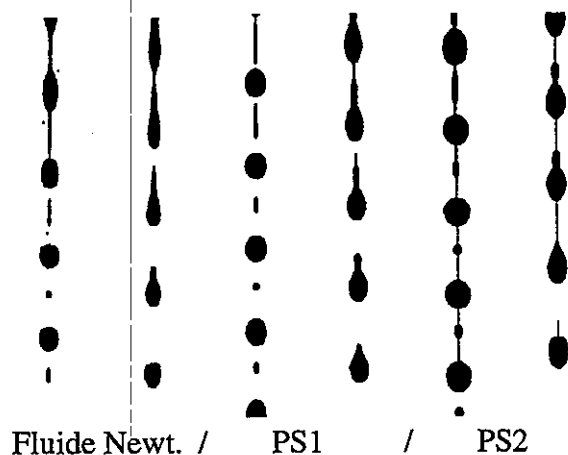


Figure 4 : Effets de la masse moléculaire sur la brisure du jet. (faible/forte perturbation)

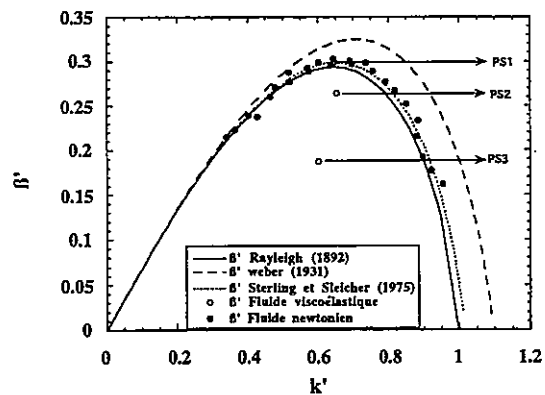


Figure 5 : Évolution du coefficient de croissance avec la masse moléculaire.

Plusieurs essais ont été effectués avec ces solutions de polystyrène. L'influence de la masse se révèle dès l'observation visuelle (Figure 4) et est d'autant plus forte que la masse moléculaire est élevée. La brisure de PS1 ne diffère pas de celle des fluides newtoniens alors que PS2 se distingue par une accumulation de non-linéarité, à savoir un filament et un satellite en même temps entre deux gouttes principales. PS3, quant à lui, ne se brise de façon visible que pour de faibles vitesses et de faibles fréquence de perturbation; la brisure est très floue et les mesures imprécises.

La brisure d'un jet viscoélastique se déroule en deux temps : la croissance de la perturbation, qui conduit à la formation de gouttes reliées entre elles par un filament. Cette zone de croissance est comparable à ce que l'on observe avec les fluides Newtoniens. En revanche, le filament demeure présent plusieurs longueurs d'ondes après la formation des gouttes, il devient très fin et très étiré grâce à l'importante viscosité élongationnelle du fluide [12]. Cette zone n'apparaît pas avec un fluide Newtonien où le filament se rompt environ une longueur d'onde après la formation des gouttes.

La persistance d'un filament rend ici la localisation de la brisure très imprécise. C'est pourquoi B' n'a été déterminé que par les mesures d'ombroscopie sur les trois fluides viscoélastiques. Nous avons alors utilisé la zone où se produit la croissance, à savoir la portion initiale du jet.

Les résultats expérimentaux en terme de coefficients de croissance, ainsi que la courbe théorique de Rayleigh [1] pour un fluide Newtonien sont reportés Figure 5. Cette figure met

nettement en évidence la diminution du coefficient de croissance avec la masse moléculaire. On note que PS1 présente le même coefficient de croissance que le fluide Newtonien, PS2 une diminution de 11.5% et PS3 une diminution de 37%.

Ces résultats ne confirment pas l'analyse de Goren et Gottlieb [4] qui prédit que l'effet élastique tend à déstabiliser le jet. Leur calcul montre toutefois qu'un jet de fluide viscoélastique pourrait être plus stable qu'un jet de fluide newtonien de même viscosité à faible gradient si les contraintes dues au passage dans la buse sont assez importantes. Cependant, le temps de relaxation de nos solutions, calculé par le modèle de Rouse (1953) n'excède pas 10^{-5} seconde, l'effet du passage dans la buse est alors négligeable. En revanche, nos mesures sont en accord qualitatif avec les simulations numériques de Bousfield [13].

On remarque par ailleurs que l'effet viscoélastique devient prépondérant, au delà d'une certaine masse, sur l'effet aérodynamique.

5. CONCLUSION

L'influence de l'air sur la stabilité d'un jet de liquide est un phénomène souvent abordé dans les analyses théoriques. Cependant, une revue bibliographique a montré que peu de mesures expérimentales étaient en mesure de démontrer l'importance de cet effet.

Un contrôle rigoureux des conditions opératoires nous a permis d'obtenir une mesure précise du coefficient de croissance. Pour la première fois, cette mesure a été validée par une comparaison avec une autre technique (l'ombroscopie laser). Nos résultats mettent en lumière un écart avec les théories linéaires classiques. Le bon accord que nous obtenons avec l'analyse de Sterling et Sleicher [3] incite à penser que des effets aérodynamiques jouent effectivement un rôle déstabilisateur sur le jet.

Cependant, le caractère empirique de leur analyse nous incite à rester prudent quant à sa validité hors des limites explorées ici. Des mesures complémentaires dans d'autres conditions (variation de la géométrie de la buse, des grandeurs caractéristiques de l'écoulement, ...) ou une analyse basée sur un raisonnement physique permettrait de confirmer ce résultat.

En ce qui concerne les jets de fluide viscoélastiques, nos expériences réalisées à l'aide de l'ombroscopie laser prouvent que la masse moléculaire a une grande importance sur la croissance de la perturbation. On observe un couplage entre un effet de tension superficielle, prépondérant en début de jet, et un effet d'élongation, dominant vers la brisure. Actuellement, aucune analyse ne semble être en mesure de décrire correctement le phénomène.

6. REFERENCE

- [1] Rayleigh Lord (1892) *Phil. Mag.* 34: 145-154
- [2] Weber C (1931) *Ztschr. f. Angew. Math. und Mech.* 11: 136-154
- [3] Sterling AM, Sleicher CA (1975) *J. Fluid. Mech.* 68, 3: 477-495
- [4] Goren SL, Gottlieb M (1982) *J. Fluid. Mech.* 120: 245-266
- [5] Pimbley WT, Lee HC (1977) *IBM J. Res. Develop.* 21: 21-30
- [6] Xing J, Boguslawski A, Soucemarianadin A, Atten P, Attané P (1996) *Exp. in Fluids* 20, 302-313
- [7] Lin SP, Lian ZW (1988) *AIAA Journal* 28, 1: 120-126
- [8] Taub HH (1976) *Phys. Fluids* 19: 1124-1129
- [9] Keller JB, Rubinow S.I, Tu YO (1973) *Phys. Fluids* 16: 2052-2055
- [10] Xing J (1994) Thèse Grenoble
- [11] Middlemann S, Gavis J (1961) *Phys. Fluids* 4, 3: 355-359
- [12] Lopez L, Soucemarianadin A, Attané P (1996) *Proceedings of the XIIth International Congress on Rheology, Quebec city, Canada*
- [13] Bousfield DW, Keunigs R, Marruci G, Denn MM (1986) *J.N.N.F.M.* 21: 79-97

ETUDE DU PELAGE D'ADHESIFS ACRYLIQUES. INFLUENCE DE LA RETICULATION

C. VERDIER, J.-M. PIAU

Laboratoire de Rhéologie, UJF-INPG, CNRS (UMR 5520)
Domaine Universitaire, BP53
F-38041 GRENOBLE Cedex 09

RESUME

Deux adhésifs acryliques sont étudiés, dans le but de déterminer l'influence des propriétés rhéométriques et surfaciques sur leur comportement adhésif. L'un est un adhésif légèrement réticulé tandis que le second est non réticulé. Les comportements en cisaillement et en élongation sont présentés et les différences sont analysées.

Ensuite nous étudions les courbes de pelage de ces adhésifs sur un substrat de Pyrex™. Différents types de rupture sont obtenus (cohésive et adhésive).

Du fait de la complexité des mécanismes mis en jeu, nous proposons une explication qualitative des phénomènes. Celle-ci nous permet de comprendre le type de rupture obtenue et de prédire les zones de pelage instables en utilisant les valeurs des énergies de surface et les propriétés rhéométriques.

SUMMARY

Two acrylic adhesives are studied, in order to determine the influence of the rheometrical and surface properties on their adhesive behavior. The first one is a slightly crosslinked adhesive whereas the second one is an uncrosslinked one. Shear and elongational properties have been determined and are analyzed.

Next we consider peeling curves of these adhesives from a Pyrex™ substrate. Different kinds of failures are obtained (cohesive and interfacial).

Due to the complexity of the mechanisms obtained, we propose a qualitative explanation of the phenomena. This allows to understand the type of failure and to predict unstable regimes using surface energies and rheometrical properties.

1. INTRODUCTION

Bien des approches ont été proposées pour comprendre l'influence des propriétés rhéologiques dans les problèmes d'adhésion des polymères. Il n'existe à notre avis encore aucun modèle qui permette de prédire avec précision le comportement adhésif en pelage d'un polymère sur un substrat donné. De nombreuses études montrent que la prise en compte des propriétés de surface est importante [1,2] aussi bien que l'importance de la rhéologie de l'adhésif [3]. Un fait important cependant, observé récemment [4,5,6,7], est de noter l'influence des propriétés élongationnelles de l'adhésif lors de la formation d'écoulements réguliers tridimensionnels, aussi bien en rupture adhésive qu'en rupture cohésive. Cette difficulté supplémentaire demande à être prise en compte, ce qui n'est pas toujours le cas dans les approches théoriques. De plus, il se peut que des régimes différents apparaissent lors du pelage d'un adhésif, qui ne peuvent donc être modélisés de manière unique.

La modélisation devra aussi tenir compte d'un critère limite correspondant par exemple à l'élongation d'un filament adhésif, ce critère étant fonction à la fois des propriétés rhéométriques et de surface [8].

L'objet du présent travail ne vise donc pas à proposer un nouveau modèle, mais à aller plus en avant en proposant un ou des critères utiles à la modélisation, en étudiant des adhésifs bien déterminés. C'est pourquoi nous avons utilisé deux adhésifs acryliques, l'un étant légèrement réticulé tandis que le second ne l'est pas. Ce dernier est donc semblable à des adhésifs précédemment étudiés [4-7]. Nous nous intéresserons aux propriétés rhéométriques en cisaillement et en élongation des adhésifs, puis au pelage de ces mêmes adhésifs sur un substrat de PyrexTM. Ensuite nous déterminons les propriétés de surface (énergies libres) des adhésifs et du substrat étudié. Nous interpréterons ensuite ces résultats au vu des données précédentes. Les différents types de rupture seront enfin analysés en fonction de ces paramètres et de lois adaptées.

2. MATÉRIAUX ET RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

2.1 Matériaux et préparation

Les adhésifs utilisés sont des copolymères statistiques composés de dérivés acryliques : acide acrylique, acétate de vinyle, 2-éthyle-hexyle-acrylate et acrylate de butyle. Ces adhésifs possèdent quelques groupements polaires et pourront en particulier donner lieu à de bonnes performances sur des substrats assez variés. L'adhésif A est légèrement réticulé à l'aide d'un agent réticulant, tandis que B ne l'est pas.

L'adhésif est enduit sur un support de Polyester (Hoechst, RN23, 23 μ m) en phase solvant. Ce dernier est évaporé à 50°C pendant 30 minutes.

Le substrat de PyrexTM est nettoyé par un prétraitement à l'acétone, suivi d'un bain dans une solution d'acide sulfochromique, avant d'être rincé à l'eau distillée puis séché sous vide dans une étuve à 50°C. L'adhésif est enfin collé (sous pression contrôlée) sur le substrat. Le test de pelage peut alors être effectué; le niveau de force tend vers un plateau en régime établi.

2.2 Rhéométrie

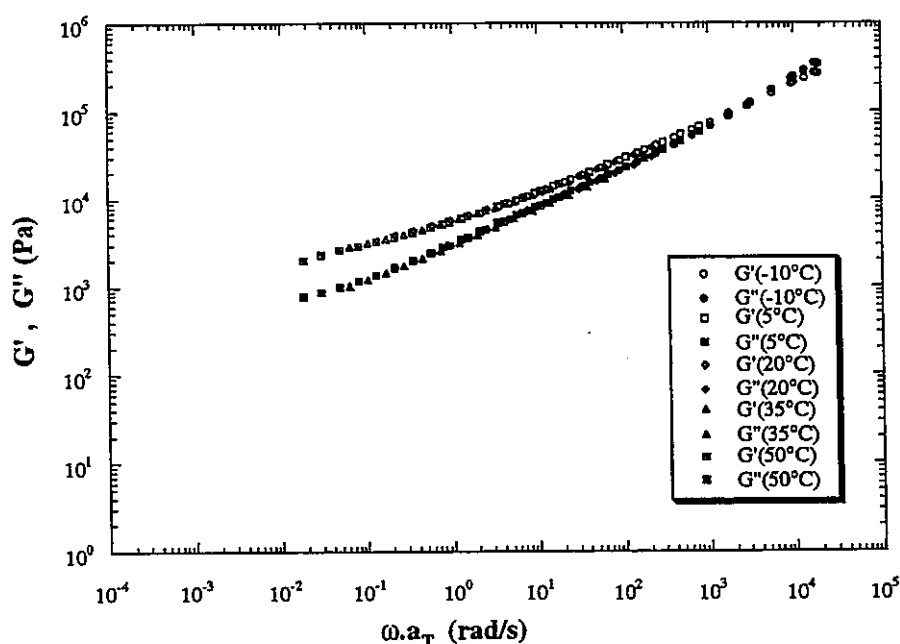


Figure 1a. Rhéométrie de cisaillement dynamique (adhésif A)

Des tests de cisaillement dynamique ont été réalisés sur un Carrimed CS100 (cône-plan, $r=20\text{mm}$, $\text{angle}=4^\circ$). Le domaine linéaire de ces adhésifs va jusqu'à 30% environ. Des courbes maîtresses sont obtenues et sont présentées pour les adhésifs A et B respectivement en Figures 1a et 1b. Le comportement des deux adhésifs A et B est proche aux hautes fréquences (modules G' et G'' avec une pente typique de 0.55 comme pour un gel chimique [9]), par contre on note la présence d'un début de plateau aux basses vitesses, dû à la réticulation, dans le cas de l'adhésif A. L'adhésif A est un gel chimique élastico-visqueux, tandis que B est un fluide viscoélastique.

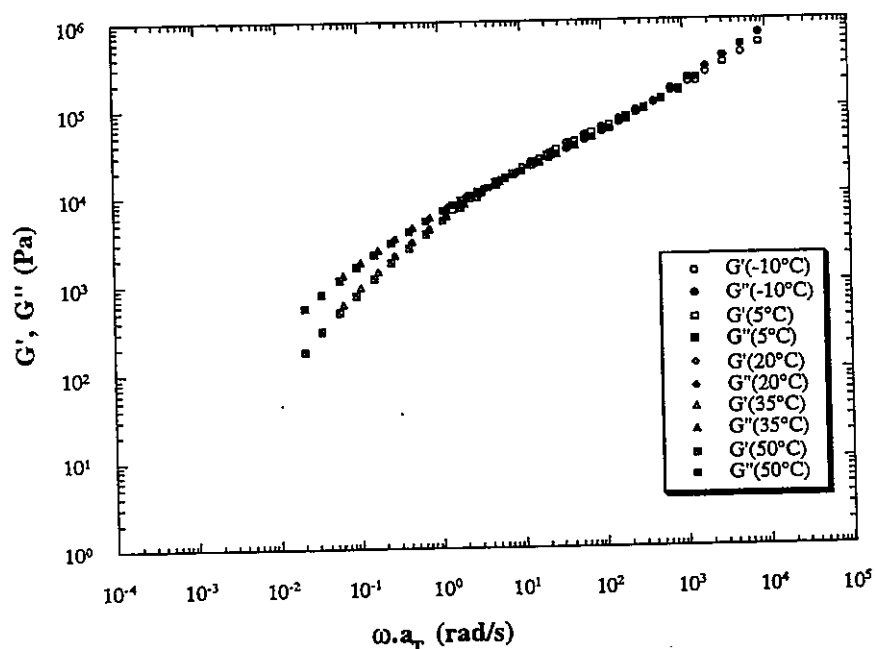


Figure 1b. Rhéométrie de cisaillement dynamique (adhésif B)

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés en élongation, mesurées sur une machine à rouleaux à taux d'élongation $\dot{\epsilon}$ constant. La viscosité transitoire $\eta^+(t, \dot{\epsilon})$ est présentée en figures 2a et 2b en fonction du temps, à différents taux d'élongation.

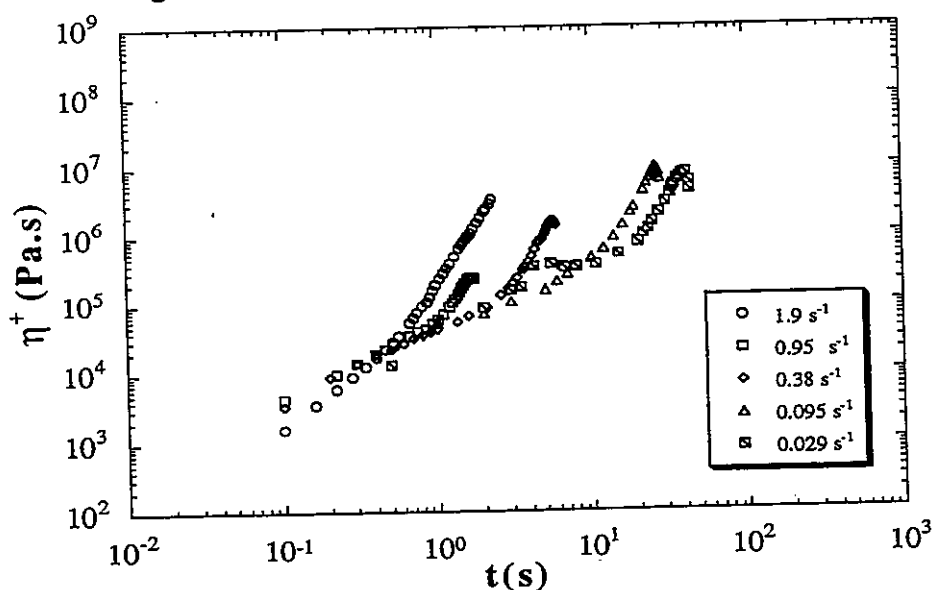


Figure 2a. Rhéométrie élongationnelle : taux $\dot{\epsilon}$ constant (Adhésif A)

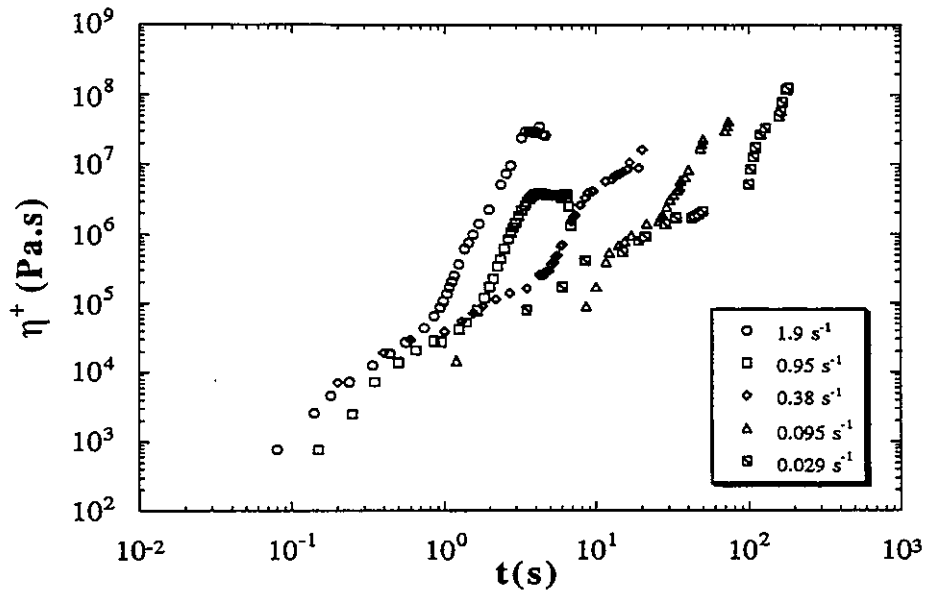


Figure 2b. Rhéométrie élongationnelle : taux $\dot{\epsilon}$ constant (Adhésif B)

On constate que le phénomène de durcissement apparaît et qu'il est légèrement différent pour les deux adhésifs. A présente un durcissement plus tôt, mais casse plus vite. Cette différence est attribuée à la réticulation de l'adhésif A.

2.3 Energies libres de surface

Afin de tenir compte des propriétés de surface, nous avons mesuré par mouillage les énergies libres de surface des différents constituants de notre assemblage: PyrexTM, Polyester, adhésifs A et B. En utilisant la décomposition de Fowkes [10] adaptée par Owens et al. [11], nous avons trouvé les valeurs suivantes (Tableau 1):

	γ_s^d (mJ/m ²)	γ_s^p (mJ/m ²)	γ_s (mJ/m ²)
Pyrex TM	34.6 ± 1.1	30.2 ± 2.0	64.8 ± 3.1
Polyester	42 ± 1.6	2.3 ± 1.2	43.3 ± 2.8
Adhésif A	13 ± 0.5	0.9 ± 0.5	13.9 ± 1.0
Adhésif B	13 ± 0.5	0.9 ± 0.5	13.9 ± 1.0

Tableau 1. Valeurs des énergies libres de surface

Les valeurs sont comparables à celles de la littérature, mais elles correspondent au traitement de surface effectué. Pour ce qui est des deux adhésifs, elles sont les mêmes, du fait de la composition quasi-identique des deux adhésifs.

2.4 Pelage sur substrat de PyrexTM

Des essais de pelage à 90° ont été effectués [12] avec une machine déjà décrite précédemment [4,5,6]. Elle permet la visualisation simultanée des mécanismes de pelage et l'enregistrement des signaux de forces car elle possède un front de décollement fixe. Des courbes maîtresses sont obtenues. Le décalage des courbes obtenues à différentes températures donne lieu à superposition des résultats, et les coefficients de décalage sont les mêmes que ceux trouvés dans les essais en cisaillement oscillatoire [12]. Les courbes de pelage ainsi obtenues sont présentées ci-dessous en figures 3a et 3b. Les mécanismes de pelage sont semblables à ceux observés précédemment avec

l'adhésif B [12]. Par contre, ils sont complexes dans le cas de l'adhésif A, donnant lieu à des structures tridimensionnelles.

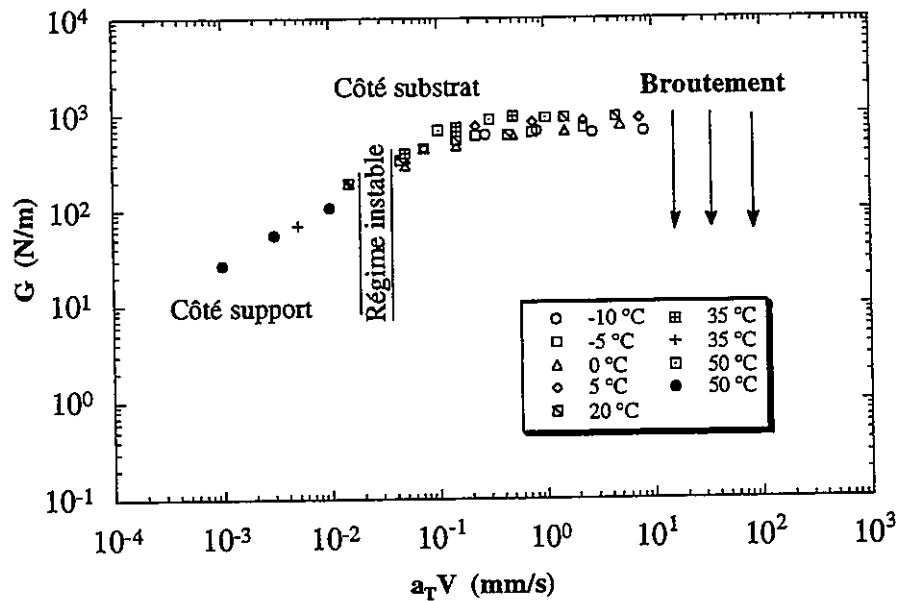


Figure 3a. Pelage adhésif sur Pyrex™ (Adhésif A)

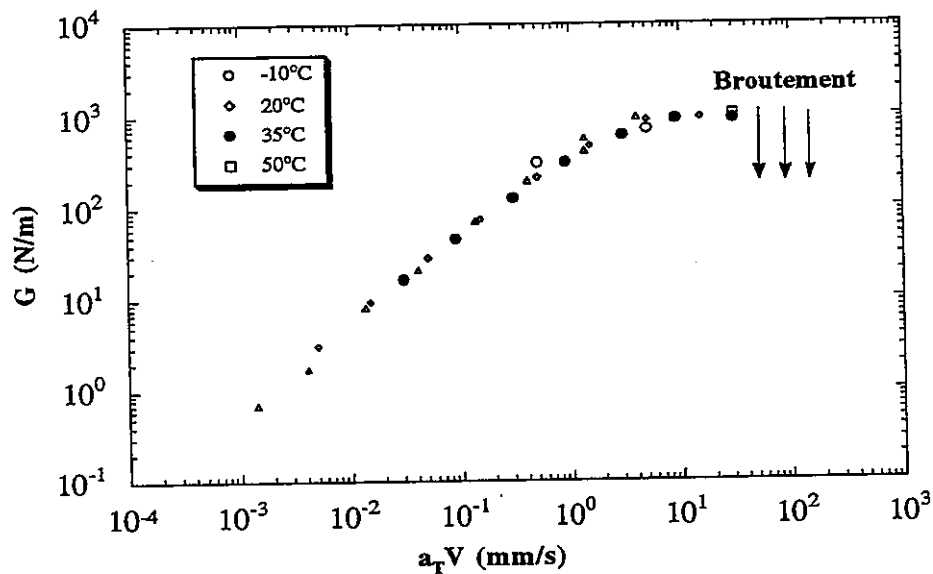


Figure 3b. Pelage cohésif sur Pyrex™ (Adhésif B)

Comme indiqué en légende, on observe deux régimes de pelage différents:

- régime adhésif pour A
 - * côté support à faible vitesse
 - * côté substrat à grande vitesse
- régime cohésif pour B

Dans le cas de l'adhésif A, une zone de pelage instable est observée aux vitesses intermédiaires, entre les deux régimes adhésifs. Ensuite, à grande vitesse, on observe un pelage oscillatoire instable, qui correspond au broutement.

Pour ce qui est de l'adhésif B, une rupture cohésive est obtenue jusqu'à ce que le pelage devienne instable, faisant place au broutement.

3. INTERPRÉTATION

L'influence de la réticulation [11,13,14,15] semble complexe dans les études précédentes. Shanahan et al. [13] montrent que l'énergie d'adhésion d'un élastomère sur un substrat rigide est très supérieure à la valeur thermodynamique. Zosel [14] étudie le tack et le pelage de PDMS avec des taux de réticulation différents et observe un maximum de force à un taux intermédiaire. Filbey et al. [15] remarquent que le taux de restitution de l'énergie (à une vitesse donnée) décroît alors que l'énergie d'adhésion modifiée augmente avec le taux de réticulation d'un adhésif à base d'EVA.

L'ensemble de ces études peut être regroupé sur la figure 4. Il faut distinguer le cas où le substrat a une énergie libre γ_s faible (cas a). Il est alors possible d'obtenir un régime adhésif ou cohésif. C'est le cas de notre substrat de verre. La réticulation de l'adhésif joue un rôle en ce sens qu'un taux de réticulation fort déplace les courbes adhésives et cohésives jusqu'à ce qu'elles ne soient plus qu'une même branche adhésive (adhésif A). Pour ce qui est de l'adhésif B, nous nous trouvons sur la branche cohésive de la figure 4a. Ces résultats sont en accord avec les courbes obtenues par Aubrey [16]. Dans le cas b, l'énergie du substrat est grande, et seule la rupture cohésive est possible (figure 4b).

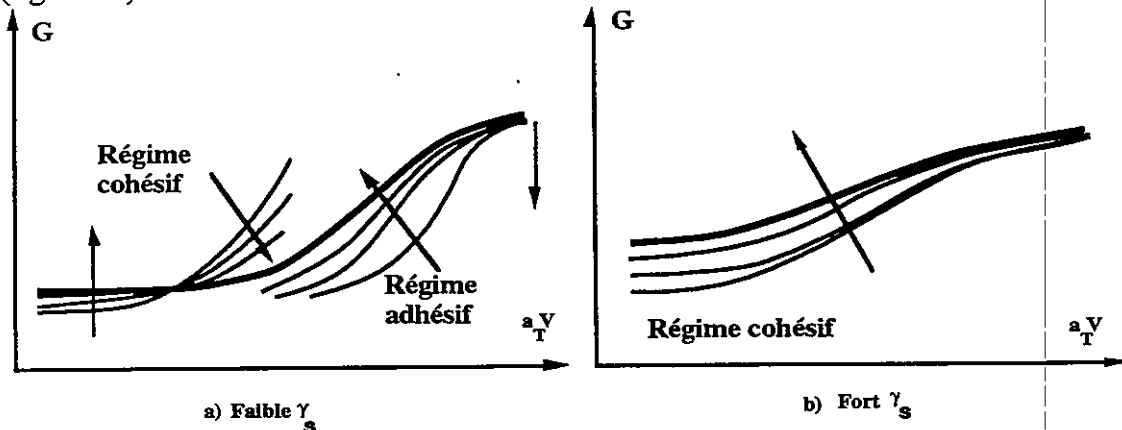


Figure 4. Régimes de pelage en fonction de γ_s . Les flèches indiquent l'augmentation du degré de réticulation.

Il reste à expliquer le type de rupture adhésive (côté support ou substrat). Nous introduisons les coefficients d'étalement S_s et S_b (s désigne le substrat et b le support). A faible vitesse, les effets de surface prédominent. Nous obtenons $S_s=25 \text{ mJ/m}^2$ et $S_b=22 \text{ mJ/m}^2$ avec le Pyrex et le Polyester respectivement (pour les deux adhésifs). Les énergies d'adhésion w_s et w_b valent 53 mJ/m^2 et 50 mJ/m^2 sur le Pyrex et le Polyester respectivement. Dans le cas de l'adhésif A qui est réticulé l'énergie de cohésion doit être modifiée. Sa valeur de 28 mJ/m^2 peut devenir beaucoup plus grande [2] et avoisiner 50 mJ/m^2 . Dans ce cas il est clair que $S_s < 0$ et $S_b < 0$.

Nous pouvons ainsi énoncer le principe suivant, pour les faibles vitesses :

- * $S_s > 0$ et $S_b > 0$: L'énergie d'adhésion de Dupré est plus grande que l'énergie de cohésion --> La rupture aura lieu dans le volume et est cohésive (cf. adhésif B)
- * $S_s < 0$ et $S_b > 0$: Rupture adhésive côté substrat
- * $S_s > 0$ et $S_b < 0$: La rupture est adhésive côté support
- * $S_s < 0$ et $S_b < 0$: On compare w_s et w_b afin de déterminer de quel côté est la rupture
 - si $w_s > w_b$: Rupture côté support (cf. adhésif A)
 - si $w_s < w_b$: Rupture côté substrat

Aux vitesses plus élevées, il devient impossible d'appliquer le critère précédent, et l'on doit avoir recours à un critère qui combine les effets de surface et de volume. En reprenant les études de la cinétique de mouillage (de Gennes [17]), nous pouvons, au point de décollement local, écrire le bilan des interactions hydrodynamiques et de surface, qui est une loi de Young modifiée

$$\gamma_s - \gamma_{as} - \gamma_a \cos \theta = 3 \eta V / \theta \ln(L\theta/a) \quad (1)$$

où γ_s , γ_a sont respectivement les énergies libres de surface du substrat, de l'adhésif, et γ_{as} le terme d'interaction, θ l'angle au point de décollement (supposé petit), V la vitesse de pelage, η la viscosité, a une longueur microscopique, et L une dimension macroscopique. Dans le cas viscoélastique, une étude récente [18] a montré que l'adaptation de cette loi à un fluide obéissant à une loi puissance donne aussi lieu à une formule analytique du type précédent. Il suffit dans notre formule de remplacer η par $\eta(\dot{\gamma})$ et ηV devient alors V^n où $0 < n < 1$.

La relation (1) n'est pas toujours valable mathématiquement, et la condition d'existence a été déterminée [12] et donne une condition sur la vitesse V , qui doit être supérieure à une valeur critique. Ceci peut donc expliquer que la courbe de la figure 3a soit instable dans un certain domaine de vitesses.

La relation (1) pourrait aussi être utilisée pour déterminer la condition à la limite manquante [8] qui donne l'allongement maximal d'un filament au niveau du front de pelage.

4. CONCLUSIONS

Nous avons proposé un modèle simplifié qui permet d'expliquer les différents régimes de pelage qualitativement. Pour améliorer les modèles déjà proposés dans la littérature, il est nécessaire de prendre en compte à la fois la physico-chimie des surfaces et la rhéologie de l'adhésif, car c'est la combinaison complexe de ces effets qui permet de prédire l'énergie de pelage.

5. RÉFÉRENCES

- [1] Gent A, Schultz J (1972) Effect of Wetting Liquids on the Strength of Adhesion of Viscoelastic Materials. *J. Adhesion* 3: 281-294.
- [2] Carré A, Schultz J (1984) Polymer-Aluminium Adhesion: II. Role of the Adhesive and cohesive properties of the polymer. *J. Adhesion* 17: 135-156.
- [3] Kaelble DH (1969) Peel Adhesion: Influence of Surface Energies and Adhesive Rheology. *J. Adhesion* 1: 102-123.
- [4] Verdier C, Piau J-M, Benyahia L (1996) Influence des propriétés élongationnelles dans le pelage des polymères. *C. R. Acad. Sci. Paris Série IIb t. 323 (11)*: 739-746.
- [5] Benyahia L (1996) Thèse, Université de Grenoble I, "Relations entre les propriétés rhéologiques et physico-chimiques des polymères et leurs propriétés adhésives. Application à la peau.
- [6] Benyahia L, Verdier C, Piau J-M (1997) The mechanisms of peeling of uncrosslinked pressure sensitive adhesives. *J. Adhesion* 62: 45-73.
- [7] Piau J-M, Verdier C, Benyahia L (1997) Influence of rheology and surface properties in the adhesion of uncross-linked pressure sensitive adhesives. *Rheol. Acta* 36: 449-461.

- [8] Verdier C, Piau J-M (1998) Recents investigations in the adhesion of polymer-based adhesives, dans "Recent dev. in Macromol. Research", Research Signpost, sous presse.
- [9] Winter HH, Chambon F (1986) Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *J. Rheol.* 30(2): 367-382.
- [10] Fowkes FM (1962) Additivity of intermolecular forces at interfaces. I. Determination of the contribution to surface and interfacial tensions of dispersion forces in various liquids. *J. Phys. Chem.* 67:2538-2541.
- [11] Owens DK, Wendt RC (1969) Estimation of the surface free energy of polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 13: 1741-1747.
- [12] Verdier C, Piau J-M, Benyahia L (1998) Peeling of acrylic pressure sensitive adhesives: cross-linked versus uncross-linked adhesives. *J. Adhesion* sous presse.
- [13] Shanahan MER, Schreck P, Schultz J (1988) Effets de la réticulation sur l'adhésion d'un élastomère, *C. R. Acad. Sci. Paris. t. 306 Série II*: 1325-1330.
- [14] Zosel A (1991) Effect of Crosslinking on Tack and Peel Strength of Polymers. *J. Adhesion* 34: 201-209.
- [15] Filbey JA, Lavielle L, Schultz J, Boutillier J, Leclere I (1990) Crosslinked Hot Melt. *Matériaux et Techniques* 3-4: 59-61.
- [16] Aubrey D (1975) Pressure-sensitive adhesion. *de Nederlandse rubberindustrie* 2:1-11.
- [17] de Gennes P-G (1985) Wetting: Statics and Dynamics. *Rev. Modern Phys.* 57(3): 827-863.
- [18] Carré A, Eustache F (1997) Dynamique d'étalement d'un liquide rhéofluidifiant. *C. R. Acad. Sci. Paris t.325 Série IIb*: 709-718.

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE DES INTERFACES

LE CIR 100

Philippe CHAMBRION

RHEO S.A., 99 Route de Versailles, 91160 CHAMPLAN

Tel. : 01 64 54 01 01 e-mail : RHEOfrance@aol.com

RESUME

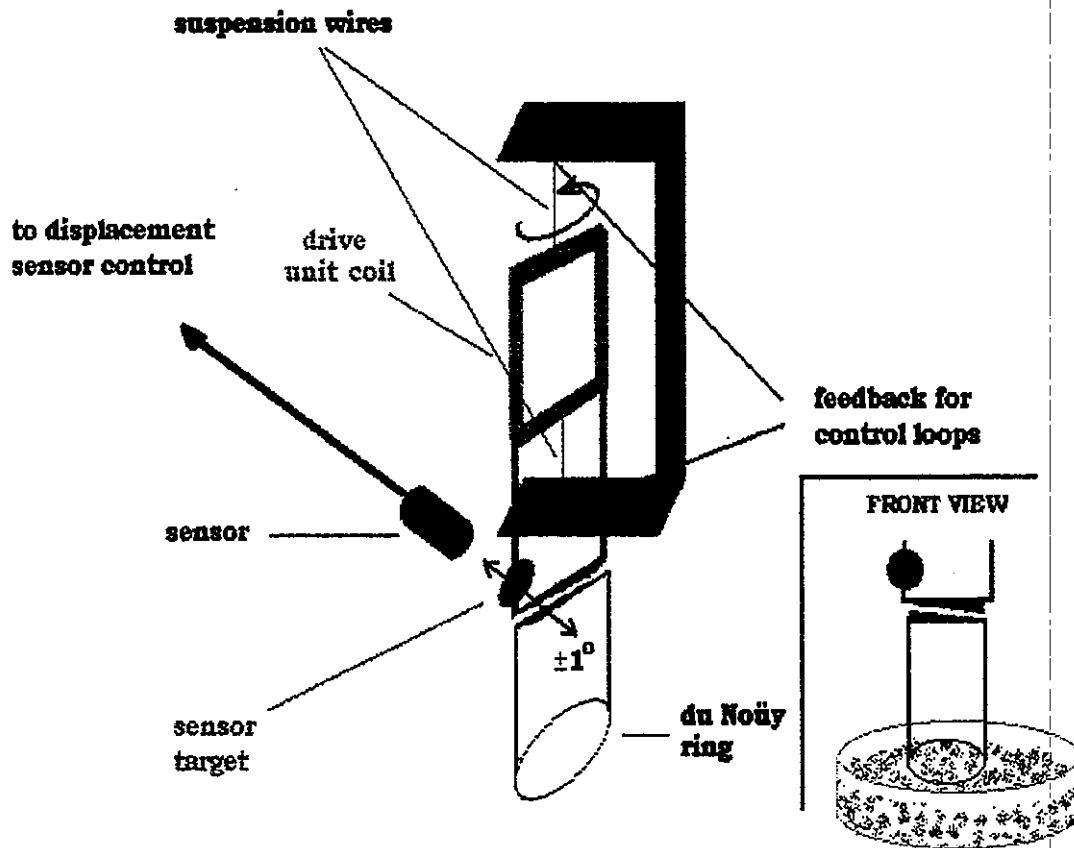
Les rhéomètres traditionnels ne bénéficient pas d'une sensibilité suffisante pour permettre l'étude des propriétés rhéologiques des interfaces gaz/liquide et liquide/liquide. Cette limitation s'accompagne d'une inertie importante liée à la masse importante des géométries de mesure traditionnelles telles que le bicone. Le CIR 100 utilise le principe de la résonance normalisée pour atteindre une sensibilité satisfaisante, ainsi qu'un anneau de DuNoüy de très faible masse, placé automatiquement à l'interface à caractériser

INTRODUCTION

Pour de nombreuses applications, il est nécessaire de connaître les propriétés de surface de liquides. C'est par exemple le cas du mouillage, de l'adhésion, de la stabilité des émulsions... Il est généralement fait appel à des mesures de tension de surface statiques ou dynamiques ou encore à des mesures d'angles de contact. Lorsque les caractéristiques de déformation ou d'écoulement sont nécessaires, il est fait appel à la rhéologie de volume qui, malheureusement n'est pas toujours représentative des phénomènes qui se produisent à l'interface. Il existait un besoin de caractérisation de la déformation des interfaces sous une contrainte tangentielle qui, jusqu'à ce jour, n'était pas comblé. Le CIR 100 permet maintenant ce type de mesures.

RESONANCE NORMALISEE

Tous les systèmes de mesure présentent une fréquence naturelle de résonance pour laquelle la déformation est maximale et déphasée de 90° par rapport à la contrainte appliquée. Les rhéomètres usuels utilisent des fréquences de travail éloignées de cette valeur. La méthode de Résonance Normalisée, au contraire, consiste à déplacer la fréquence propre de résonance du rhéomètre au moyen d'un signal électrique pour toutes les fréquences supérieures à 2 Hz. Une boucle de rétrocontrôle pilotée par microprocesseur calcule en continu la contrainte à appliquer pour se maintenir dans les conditions de résonance et ainsi bénéficier d'une sensibilité maximale. Les valeurs appliquées à la tête du CIR 100 sont proportionnelles aux composantes élastiques et visqueuses G' et G'' de l'échantillon étudié.



Tête de mesure du CIR 100.

SYSTEME DE MESURE

Plusieurs appareils ont été utilisés afin de caractériser la déformation des interfaces. Parmi ceux-ci, des rhéomètres classiques, munis d'un cône double, placé à l'interface. Les inconvénients majeurs de ce système sont l'inertie trop importante du cône, qui est liée à sa masse, les forces de frottement et la difficulté de placement du système de mesure à l'interface. La tête de mesure du CIR100 est représentée ci-dessus. Elle utilise un anneau de Du Noüy en platine, couramment utilisé pour mesurer la tension de surface des liquides. Il présente une très faible masse et son comportement aux interfaces est bien connu. L'anneau de Du Noüy est monté sur une suspension à fil de torsion qui ne présente que très peu de frottements. Un capteur de force permet de déterminer l'emplacement exact de la surface et d'y placer l'anneau. Le CIR 100 fonctionne comme un rhéomètre oscillant. Pour les fréquences les plus faibles, entre 0.001 à 2 Hz, il utilise le mode contrainte imposée traditionnel alors qu'au delà, il une meilleure sensibilité est obtenue par la méthode de la résonance normalisée décrite précédemment. Dans les deux cas, la rotation de l'anneau est déterminée par un capteur de déplacement.

CONCLUSION

Le CIR 100 est un nouvel outil de caractérisation des interfaces liquide/liquide et liquide/gaz. La conjonction de trois facteurs : faible inertie du mobile de mesure, absence de frottements et utilisation de la technique de la résonance normalisée permettent d'étendre le domaine d'application de la rhéologie aux interfaces.

STABILITÉ CINÉTIQUE ET COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES SUSPENSIONS GÉLIFIÉES TALC - POLYACRYLYLGLYCINAMIDE

J.L. Trompette¹, B. Grassl², E. Fabrègue³, C. Charnay¹, S. Partyka¹

¹LAMMI ESA 5072 - Université Montpellier II, 2 place E. Bataillon 34095 Montpellier

²LRMP - Université de Pau Hétioparc, 2 avenue du Président Angot 64000 Pau

³CRBA URA CNRS 1465 - Université Montpellier I, 5 avenue C. Flahault 34060 Montpellier

Résumé :

Le comportement rhéologique de gels physiques de polyacrylylglucosamine à 4% (w/w), en absence et en présence d'une concentration en particules de talc de 10% (w/w) a été étudié. La gélification thermoréversible, étudiée en mode dynamique, a montré pour ces systèmes des températures de fusion inférieures à 37°C. Les résultats ont montré que la présence des particules de talc est responsable d'une réduction de la contribution élastique du réseau enchevêtré. Ces systèmes gélifiés ont manifesté un comportement thixotrope comparable, leur permettant de retrouver leur structure initiale après application d'un traitement mécanique destructif. La grande stabilité cinétique des suspensions gélifiées de talc a été attribuée aux fortes interactions se développant par liaisons hydrogènes entre les chaînes constitutives du réseau enchevêtré et les sites hydroxyles présents à la surface des particules de talc.

Abstract :

The rheological behavior of physically crosslinked polyacrylylglucosamine gels at 4% (w/w), without and in the presence of a 10% (w/w) talc particle concentration, has been investigated. The thermoreversible gelation, studied in oscillatory shear regime, indicated for these systems melting temperatures below 310K. The presence of the talc particles was found to lower the elastic contribution of the entangled network. The gelified systems were found to exhibit a comparable thixotropic behavior, allowing them to recover their initial structure after application of a structure-breaker mechanical treatment. The storage stability of the gelified talc suspensions was ascribed to the strong interaction between the constitutive entangled polymer chains of the network and the hydroxylated surface sites of the talc particles through hydrogen bondings.

Introduction :

Selon certains critères répondant à des nécessités technologiques, la stabilité des dispersions colloïdales est souvent recherchée dans diverses applications industrielles (peintures, papiers, cosmétiques). Les conditions de stockage de ces suspensions, leur application sur des surfaces et leurs propriétés finales nécessitent que ces systèmes soient cinétiquement stables. Dans la plupart de ces applications, on parvient à stabiliser (plus ou moins facilement) les particules en suspension par des procédés d'adsorption de tensioactifs appropriés et/ou de polymères spécifiques [1], cas de polymères diblocs ou triblocs de longueur de chaîne variable.

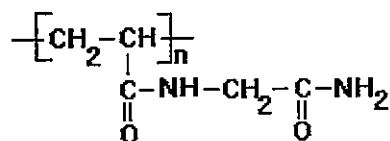
Bien que dans un premier temps il semble désirable d'obtenir des dispersions de particules totalement défloculées, il existe cependant certaines raisons pour lesquelles cela peut devenir un inconvénient. En effet le stockage prolongé de celles-ci peut s'accompagner de la formation de sédiments très compacts (voire des ciments) qui sont très difficiles à redisperser par la suite par simple agitation ou cisaillement. De plus, dans le cas de suspensions de particules de taille relativement grande, il n'est pas facile d'obtenir des systèmes stables car la gravité est souvent

la force prédominante. Ainsi, il peut être envisagé qu'un moyen pour réduire les effets de sédimentation soit de piéger les particules solides dans un réseau macromoléculaire continu s'étendant dans tout le volume, c'est à dire un gel. Cependant pour certaines applications, il est nécessaire que ces systèmes présentent des propriétés rhéologiques particulières et notamment des propriétés de thixotropie, leur permettant de bien s'écouler sous l'action de contraintes pas trop grandes et de retourner assez rapidement vers leur état gélifié une fois le cisaillement terminé. Divers polymères naturels et synthétiques sont connus pour permettre la formation de tels gels thixotropes [2]. Ce sont dans la plupart des cas des gels physiques qui résultent des enchevêtrements de longues chaînes de polymères, stabilisées par des forces de van der Waals, des interactions hydrophobes et/ou des liaisons hydrogènes.

Le travail ici présenté concerne l'étude rhéologique des gels du polyacrylylglucosamine (PAG) à 4%. Les résultats sont comparés avec ceux de suspensions gélifiées en particules de talc à 10%. L'influence de la présence des particules solides sur les propriétés viscoélastiques et sur le vieillissement des gels a été étudiée.

Matériel et Méthodes :

Échantillon de PAG : Le PAG est un polymère neutre, de structure ramifiée et présentant la propriété de former des gels thermoréversibles. Il est issu de la polymérisation radicalaire du N-acrylylglucosamine en solution aqueuse [3]. La viscosité intrinsèque du PAG étudié, (viscosimètre capillaire Ubbelohde) est de $[\eta] = 0,39$ dL/g dans NaSCN, 2M à 25°C. Selon les corrélations de Hass et al. [3], celle-ci correspond à une valeur de 0,5 dL/g dans l'eau à 25°C et à une masse moléculaire moyenne en nombre de 70000 g/mol. La concentration de recouvrement des chaînes dans l'eau (apparition des enchevêtrements) est évaluée au moyen de l'approximation $c^* = 1/[\eta]$, soit environ 2% (w/w).



Échantillon de Talc : L'aire spécifique du talc utilisé (société des Talcs de Luzenac), mesurée par BET, est de 6 m²/g ; la taille moyenne des particules, mesurée par sédiographie, est d'environ 3,5 µm. Le talc est un phyllosilicate trioctaédrique composé d'une couche octaédrique de brucite (Mg(OH)₂) située entre deux plans tétraédriques de silice (largeur d'intercouche 9,4 Å). De part sa nature et ses propriétés, les faces latérales portant les groupes hydroxyles de surface, sont de nature hydrophile ; alors que les faces basales ont un caractère hydrophobe.

Préparation des hydrogels de PAG : Quatre échantillons sont préparés en dissolvant à 75°C pendant 20 minutes une quantité requise de PAG pour obtenir une solution à 4% (w/w). Dans deux des solutions, appelées Test10 et Gel10, sont rajoutés sous agitation 10% en poids de talc. Après équilibre toutes les solutions sont laissées au repos à 25°C. Les gels résultants, dénotés Gel0 (sans particules de talc) et Gel10 sont laissés au repos pendant 1 mois avant étude rhéologique ; alors que les échantillons Test0 et Test10 sont étudiés au bout de 1 jour. Test0 et Gel0 donnent des hydrogels clairs et transparents ; Test10 et Gel10 se présentent sous l'aspect de suspensions gélifiées macroscopiquement homogènes (pas de séparation de phase).

Études d'adsorption : Les expériences d'adsorption sont effectuées dans des tubes en verre, par la méthode des restes. L'eau distillée et déionisée est utilisée comme solvant. Chaque tube contient 2g de talc et la même masse (20g) d'une solution aqueuse de PAG de concentration variable (g/kg de solvant). Les suspensions sont agitées pendant 12h à 25°C pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Après décantation, les surnageants sont prélevés et filtrés sur des

membranes de 0,45 μ m (Millipore). La concentration de PAG est alors déterminée par dosage du carbone total (TOC-5000A, Shimadzu). Les quantités adsorbées Γ de polymère sont calculées au moyen de la relation :

$$\Gamma = \frac{m^0_1 \times (C^0_2 - C^b_2)}{m_s} \quad \text{en g/g de solide.}$$

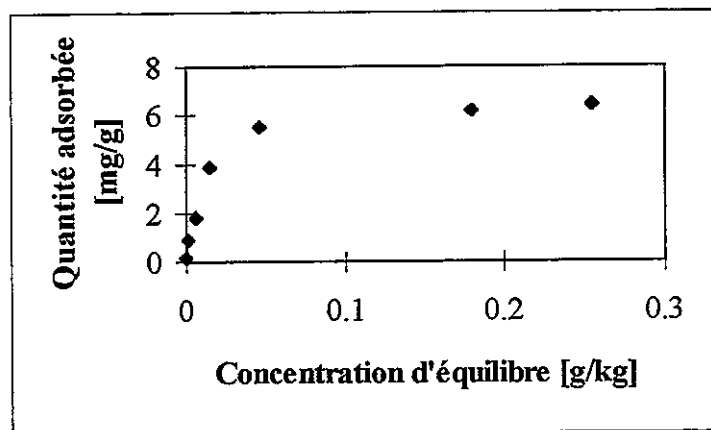
m^0_1 est la masse initiale de solvant (kg), m_s est la masse de solide (g), C^0_2 et C^b_2 sont respectivement les molalités massiques (g de polymère /kg de solvant) de la solution de PAG avant adsorption et après équilibre.

Mesures rhéologiques : Les mesures en mode dynamique et en régime permanent sont réalisées à l'aide du rhéomètre Physica UDS 200 (Paar Physica Instrument) avec une géométrie plan-cône (diamètre 40 mm, angle 2°, entrefer 0,05 mm). Les mesures en mode oscillatoire sont effectuées à la fréquence de 1 Hz, avec une amplitude maximale de déformation de 8% (expériences réalisées dans le domaine de viscoélasticité linéaire). Un système anti-évaporation de solvant est utilisé pour les mesures dans le temps et à différentes températures.

Adsorption du PAG sur le Talc :

Afin de se faire une idée sur la nature et la grandeur des interactions qui pourraient exister entre les particules de talc et les molécules de PAG, une isotherme d'adsorption a été réalisée à 25°C. Des quantités croissantes de PAG (de 0,05 à 1 g/kg) sont ajoutées dans des suspensions aqueuses de talc à 10% (w/w).

Figure 1 :



La courbe d'adsorption ci-dessus est caractérisée par une forte augmentation au début puis par un plateau d'adsorption (6,4 mg/g ou 1,07 mg/m²), traduisant la saturation de la surface. L'allure de la courbe d'adsorption indique qu'il y a une assez forte affinité entre les chaînes de PAG et la surface des particules de talc. Comme il a été déjà indiqué lors d'études relatives à l'adsorption du polyacrylamide sur la surface d'oxydes minéraux [4], les groupes C=O peuvent interagir avec les groupes neutres donateurs de protons MOH de surface, de même les fonctions faiblement acides NH₂ peuvent former des liaisons hydrogènes avec les sites MO⁻ de surface. Ainsi on peut supposer que les chaînes de PAG sont adsorbées sur les faces latérales des particules de talc par des liaisons hydrogènes du fait de la présence de la majorité des groupes hydroxyles sur ces couches brucitiques, bien qu'une adsorption de certains segments de PAG ne soit pas à exclure sur les faces basales 'hydrophobes' du talc.

De plus, l'adsorption du PAG sur le talc est probablement renforcée du fait de la médiocre qualité de l'eau comme solvant du PAG [3]. L'absence de séparation de phase et de

sédimentation des particules de talc dans les échantillons Test10 et surtout Gel10 indique que la présence du réseau de PAG a permis la stabilisation des particules. Compte tenu de la concentration en PAG utilisée, on peut supposer que les particules sont dispersées dans la suspension et que des segments de chaînes adsorbés participent à la formation du réseau enchevêtré environnant constitué par les chaînes ramifiées de PAG, lors du refroidissement du vieillissement des gels.

Propriétés viscoélastiques :

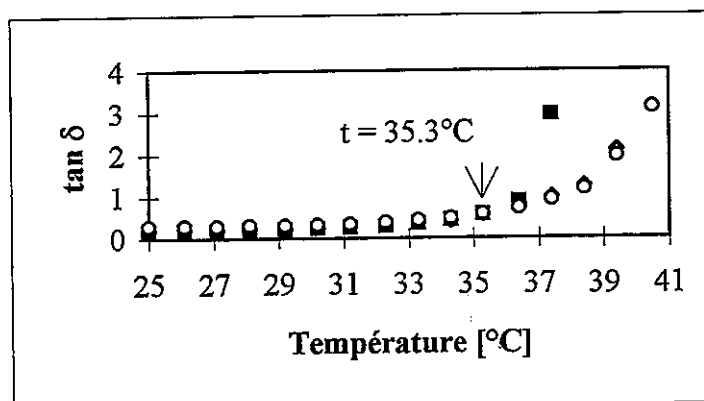
Les mesures reportées sur la Table 1, indiquent que la présence des particules de talc provoque une diminution de la rigidité des systèmes gélifiés, ce qui suggère une réduction de la densité des enchevêtrements entre les chaînes du réseau du fait de l'adsorption de certaines de celles-ci sur le talc. De plus, l'étude comparée après 1 jour et 1 mois indique que la contribution élastique augmente avec le temps de vieillissement. Cela suggère que les réseaux évoluent vers de nouvelles structures avec formation d'un nombre plus important de zones de jonctions. Cet effet est moins marqué dans le cas des suspensions. On peut supposer que les particules de talc empêchent les chaînes polymères de constituer de telles structures en raison de l'adsorption de certains segments ; la mobilité des chaînes de PAG adsorbées est réduite.

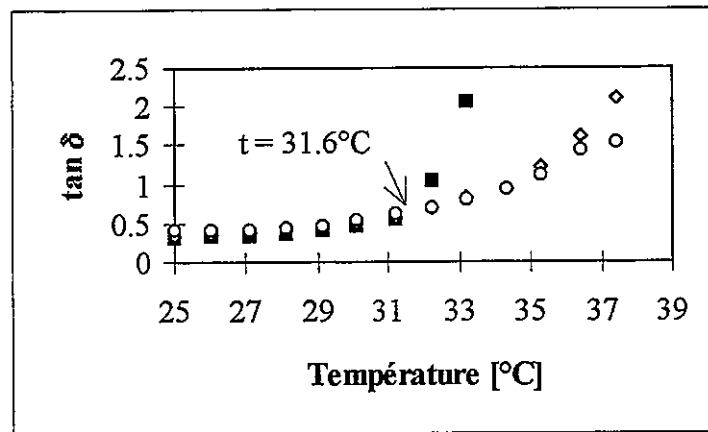
Table 1 :

	Déf. 8%		Fréq. 1Hz		Fusion		
	G'(N/m ²)	G''(N/m ²)	G* (N/m ²)	tan δ	t (°C)	tan δ	n
Test0	0,92	0,264	0,957	0,287	33,8	1,423	0,61
Test10	0,594	0,233	0,638	0,392	30,9	1,522	0,63
Gel0	1,35	0,275	1,378	0,204	35,3	0,573	0,33
Gel10	0,715	0,240	0,754	0,336	31,6	0,573	0,33

La température de fusion des différents systèmes a été déterminée par l'observation du point d'intersection des variations de tan δ avec la température à différentes fréquences de mesures [5] : 0,1 (■), 0,5 (◇) et 1 Hz (○). L'allure typique est représentée sur les Figures 2 et 3 pour les systèmes Gel0 et Gel10 respectivement. Les résultats révèlent que ces systèmes deviennent fluides pour des températures faibles et que la présence des particules de talc facilite l'aptitude à passer à l'état de sol. Ce résultat confirme l'influence de la présence des particules sur la diminution de la densité des enchevêtrements et la fragilisation des réseaux. La comparaison des systèmes Test0 et Gel0 indique que plus d'énergie est nécessaire pour passer à l'état sol avec le temps de vieillissement. Cela confirme que les réseaux se renforcent par la constitution de zones de jonction plus denses dans le temps.

Figures 2 et 3 :



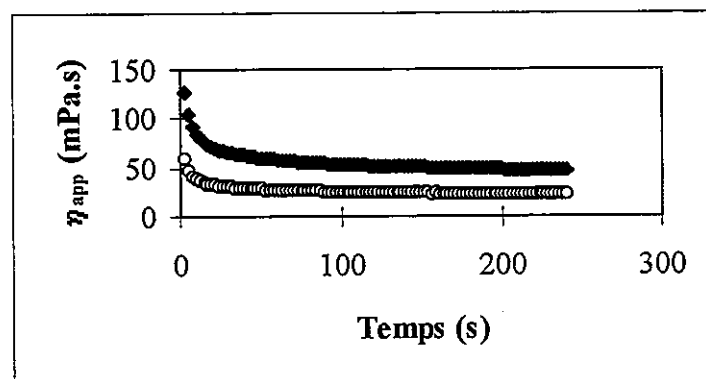


La valeur de l'exposant de relaxation n , apparaissant dans la relation $\tan \delta = G''/G' = \tan(n\pi/2)$, a été déterminée aux points de fusion des systèmes gélifiés (voir Table 1). La valeur de n étant reliée à la dimension fractale d'un réseau gélifié, les résultats suggèrent que bien que la présence des particules de talc réduit la contribution élastique des réseaux, elle ne modifie pas significativement la façon dont les agrégats constitutifs occupent le volume pour assurer la gélification. Cependant les valeurs de n après 1 mois (Gel0 et Gel10) sont plus faibles que celles prédites par le modèle de percolation. Cette observation est en fait en accord avec des résultats obtenus pour d'autres gels physiques [6,7]. La diminution de l'exposant n a été attribuée à la formation de structures plus stables où les jonctions entre les chaînes de polymère sont renforcées sous l'effet du vieillissement des gels. En se basant sur le modèle fractal de Muthukumar [8], cette diminution de n indique que la dimension fractale du système devient plus grande au cours du temps, ce qui traduirait bien l'apparition d'un réseau plus resserré.

Comportement thixotrope :

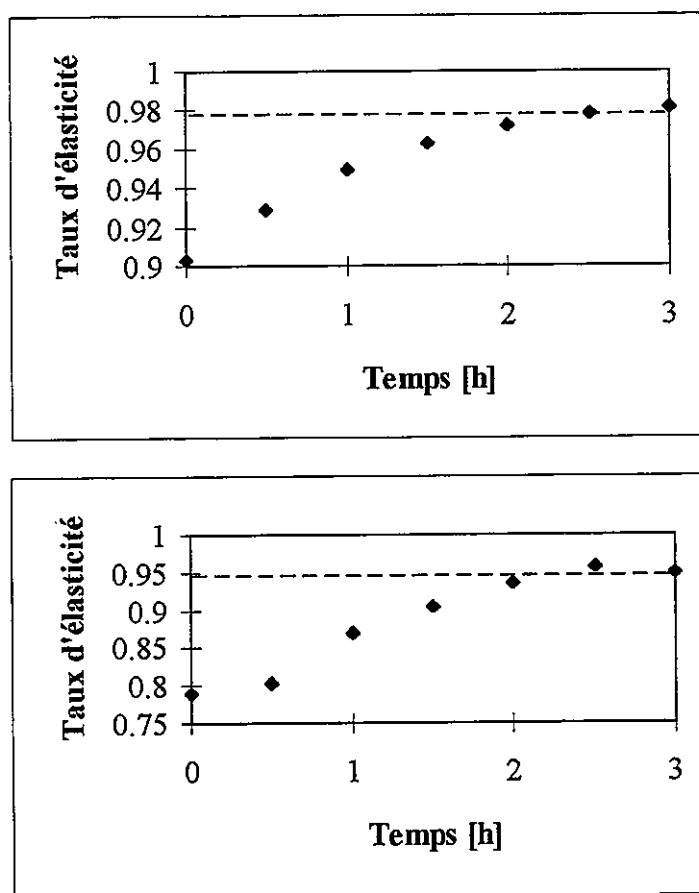
Le comportement thixotrope des échantillons Gel0 et Gel10 (Figure 5 et 6 respectivement) a été évalué en mesurant à 25°C la variation des propriétés viscoélastiques des réseaux gélifiés à différents intervalles de temps, après que ceux-ci aient été cisailés à 100 s^{-1} pendant 4 minutes. La Figure 4 montre que les réseaux gélifiés sont détruits sous l'action du traitement mécanique, ils se transforment en un fluide dont on peut suivre l'évolution de la viscosité apparente lors du cisaillement au cours du temps. Les chaînes polymères qui sont toutes connectées les unes aux autres, donnent au système une grande viscosité. Cependant la résistance à l'écoulement de la suspension gélifiée est plus faible en raison de la diminution de la densité des enchevêtrements occasionnée par la présence des particules de talc, ce qui est conforme aux résultats précédents. On peut remarquer que la majeure partie de la phase de destruction des gels intervient durant les 50 premières secondes à 100 s^{-1} car on a un rapport $\eta(50)/\eta(0) < 1/2$.

Figure 4 :



Un paramètre expérimental défini comme le taux d'élasticité au temps t , $E(t) = G'(t) / |G^*(t)|$, a été introduit pour évaluer la capacité de ces systèmes à retrouver leur structure après application du traitement mécanique.

Figure 5 et 6 :



L'échelle de temps 0 correspond à 5 minutes après la fin du traitement mécanique, la ligne horizontale en pointillés représente la valeur initiale du taux d'élasticité avant le traitement. Les cinétiques de recouvrance élastique sont comparables et sont caractérisées par une augmentation rapide de $E(t)$ après la fin du traitement mécanique puis par un ralentissement progressif pour atteindre une valeur d'équilibre correspondant au taux d'élasticité initial. La suspension retrouve une viscosité élevée et est toujours macroscopiquement homogène. Les résultats indiquent que les structures sont aptes à se reformer et que ces systèmes présentent des propriétés de réversibilité mécanique ; leurs propriétés initiales sont retrouvées en moins de 3 heures. De plus, ces résultats indiquent que la capacité de réversibilité mécanique n'a pas été altérée par la présence des particules de talc. Cela suggère que les particules recouvertes de polymère n'empêchent pas les chaînes constitutives du réseau de reformer un système enchevêtré comparable à celui avant le traitement.

Conclusions :

Bien que les gels de PAG soient connus depuis longtemps, l'étude de leurs propriétés rhéologiques était pratiquement inexistante, spécialement en régime dynamique. Ces systèmes gélifiés thermoréversibles ont montré des températures de fusion assez faibles et des propriétés de réversibilité mécanique. Les propriétés spécifiques des molécules de PAG (ramifications, propension à former des liaisons hydrogènes, médiocre qualité de l'eau comme solvant) ont permis d'obtenir une grande stabilisation des suspensions gélifiées à 10% en poids de particules

de talc de taille relativement grande. Les résultats obtenus sont en faveur de l'image de systèmes faiblement enchevêtrés et labiles où les particules de talc seraient dispersées et greffées par adsorption sur les chaînes polymères constitutives du réseau enchevêtré environnant, les empêchant ainsi de sédimenter. Ces systèmes peuvent offrir l'opportunité d'étudier la stabilisation de suspensions plus concentrées en modulant la concentration et la taille des chaînes de PAG.

Références :

- 1- Napper, D.H. *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*; Academic Press: London, 1983.
- 2- Dagani, R. in *Chem. Eng. News* **1997**, 75, 26.
- 3- Hass, H.C.; Schuler, N.W. *J. Polym. Sci., Part B* **1964**, 2, 1095.
- 4- Lee, L.T.; Somasundaran, P. *Langmuir* **1989**, 5, 854.
- 5- Nyström, B.; Walderhaug, H.; Hansen, F.K.; Lindman, B. *Langmuir* **1995**, 11, 750.
- 6- Michon, C.; Cuvelier, G.; Launay, B. *Rheol. Acta* **1993**, 32, 94.
- 7- Guénet, J.M. *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*; Academic Press: London, 1992.
- 8- Muthukumar, J. *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 3161.

PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS D'OXYDE DE TITANE DANS DES FLUIDES POLYMERIQUES

O. HARZALLAH, D. DUPUIS

Laboratoire de Physique et de Mécanique Textiles

E.N.S.I.T.M, 11 Rue Alfred Werner

F. 68093 Mulhouse CEDEX

RESUME

Nous étudions le comportement rhéologique de suspensions de particules d'oxyde de titane (TiO_2) soit dans un mélange d'huile de polybutène (PB) et de décaline soit dans une solution de polyisobutylène de masse molaire élevée dans la décaline. On montre expérimentalement l'apparition d'un seuil d'écoulement à partir d'une certaine fraction volumique ainsi que l'existence d'un régime transitoire tourmenté suivi d'un régime permanent lorsque l'échantillon est soumis à un échelon de contrainte.

ABSTRACT

The rheological properties of titanium oxyde (TiO_2) are studied in newtonian and non newtonian fluids. The continous phases are respectively a mixture of polybutene oil and decalin and a solution of high molecular weight of PIB in decalin. A yield stress appears when the weight fraction is greater than a critical value. If the sample is submitted to stress step, the viscosity vs time displays a complex transient regime before stabilization.

1. INTRODUCTION

La rhéologie des suspensions de particules a fait l'objet d'un grand nombre de publications. Citons en particulier les articles de revue de Krieger [1], Barnes [2] ainsi que les travaux de Hoffman [3,4] qui mettent en évidence l'existence d'un comportement rhéoépaississant dans certains cas et les analyses de Chaffey [5]. Généralement, la phase continue est un fluide newtonien. Cependant, des études ont également été menées au sujet de suspensions dans des fluides polymériques. [6]. Les suspensions d'oxydes de titane sont couramment utilisées dans de nombreux domaines d'applications : peintures, cosmétiques, enduction de surfaces textiles... Leurs propriétés rhéologiques en milieu aqueux [7] mais aussi dans des liquides polymériques [8] ont déjà fait l'objet d'études. Nous examinons ici le comportement rhéologique de suspensions de TiO_2 dans des fluides organiques. La phase continue est, soit un mélange d'huile de polybutène (PB) (960 g/mol) et de décaline, soit une solution de polyisobutylène de masse molaire élevée (2 10^6 g/mol) dans la décaline. Les proportions du mélange PB/décaline sont déterminées afin que la viscosité du fluide obtenu soit égale à la viscosité à gradient nul de la solution de PIB/décaline.

2 CARACTERISATION DES PARTICULES

Les suspensions étudiées sont ont été préparées à partir de particules d'oxyde de titane de type anatase nommées P25 et fournies par DEGUSSA. La densité des particules a été mesurée à l'aide d'un picnomètre à hélium (ULTRAPINOMETER 1000). On obtient une masse volumique de 3,96 g/cm³. La caractérisation de la poudre de TiO_2 est ensuite complétée par la détermination de l'aire massique. Ce paramètre est étudié pour connaître la surface en interaction avec la phase continue

de la suspension. La mesure a été effectuée par la méthode B.E.T à l'azote à 150 °C pour éliminer l'eau adsorbée. L'aire massique trouvée est de 49,7 m²/g. Ce qui correspond, si l'on suppose que les particules sont sphériques, à un diamètre de l'ordre de 30 nm.

D'autre part, les clichés obtenus au moyen d'un microscope électronique à transmission (figure 1) sont analysés à l'aide d'un logiciel de traitement d'image qui permet d'obtenir la distribution des aires projetées des particules (figure 2).

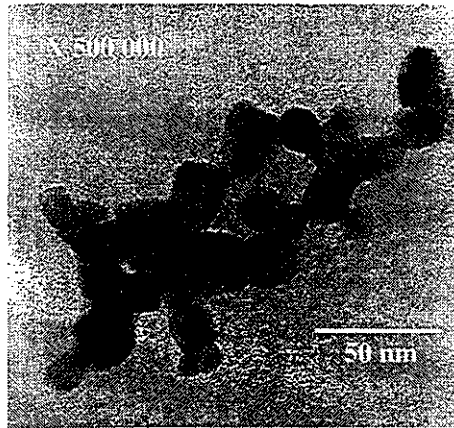


Figure 1 : Agrégat de particules de TiO₂

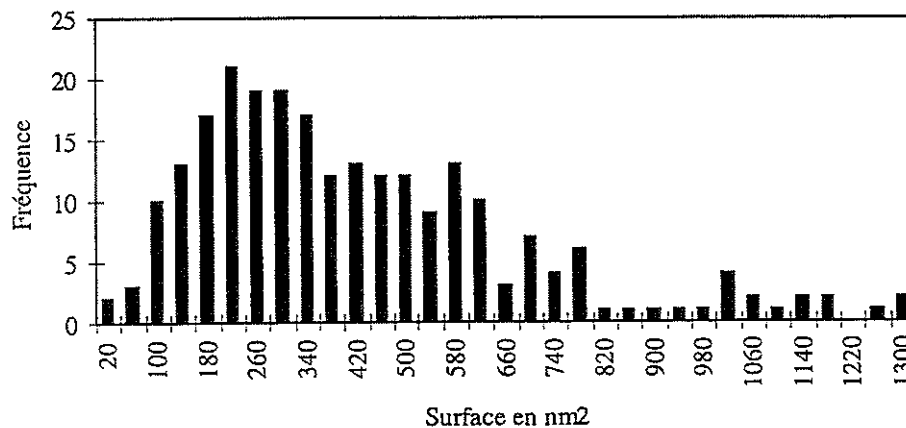


Figure 2 : distribution en taille des particules (aire projetée)

L'importance de la connaissance de la distribution en taille des particules est nettement visible sur la figure 5. En effet, cette figure montre le volume occupé par deux poudres différentes de TiO₂, AT1 et P25 de même masse volumique. Chaque éprouvette contient une même masse de particules. A masse égale, le volume occupé est d'autant plus faible que l'échantillon est plus polydispersé. Ainsi dans le cas de l'AT1 la charge solide pourra être très élevée.

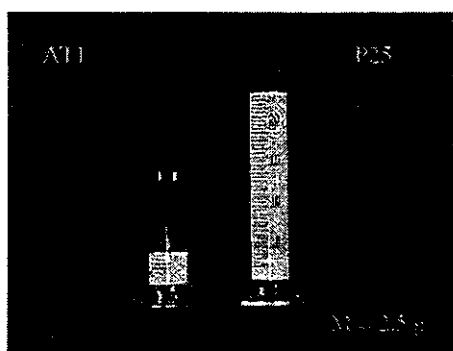


Figure 4 : Effet de la polydispersité

L'analyse du diamètre des particules en suspension dans la solution PIB/décaldine a été faite grâce à un Coulter N4S. La figure 5 montre l'évolution du diamètre mesuré en fonction de la concentration en polymère. On mesure un diamètre moyen de 0,2 μm environ soit 10 fois plus que celui mesuré avec le microscope électronique. Il semble que la formation d'agrégats soit favorisée par l'adsorption du polymère à la surface des particules.

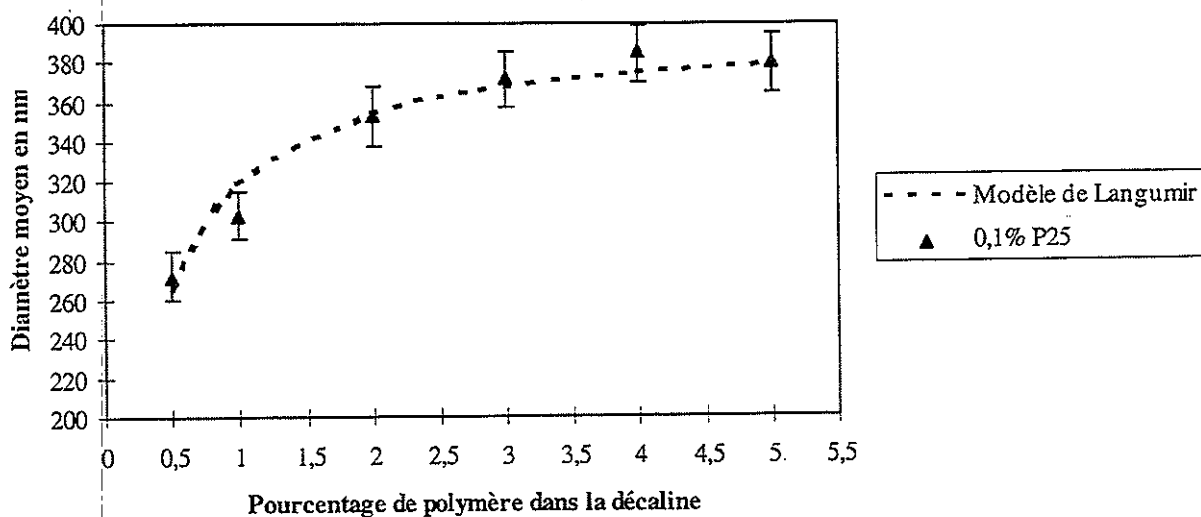


Figure 5 : Détermination du diamètre moyen des particules par Coulter

3. ETUDE RHEOLOGIQUE ET DISCUSSION.

Les mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (Bohlin CS) équipé d'un système cône-plan d'angle $\alpha = 4^\circ$ et de 40 mm de diamètre.

Les proportions du mélange PB/décaldine sont déterminées afin que la viscosité du fluide soit égale à la viscosité à gradient nul de la solution de PIB/décaldine (fig.6).

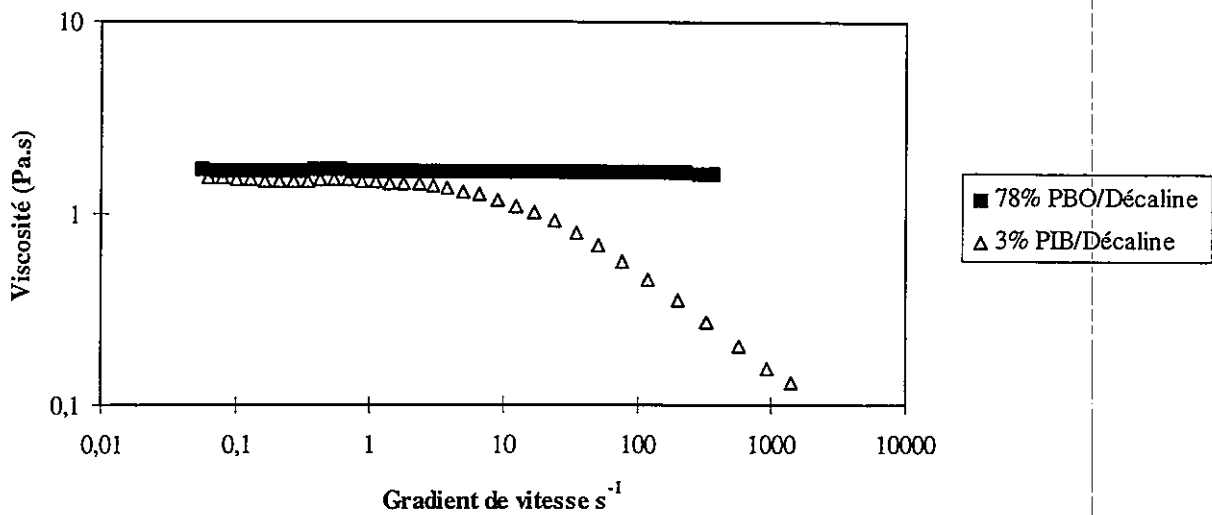


Figure 6 : Comportement rhéologique des deux phases continues

Les figures 7 et 8 montrent l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse pour les suspensions de TiO_2 dans le mélange PB/décaldine et dans la solution PIB/décaldine respectivement. Dans le premier cas, la fraction volumique des particules varie de 0 à 7%. On note que le comportement rhéologique diffère peu d'un comportement newtonien sauf pour les deux concentrations les plus élevées.

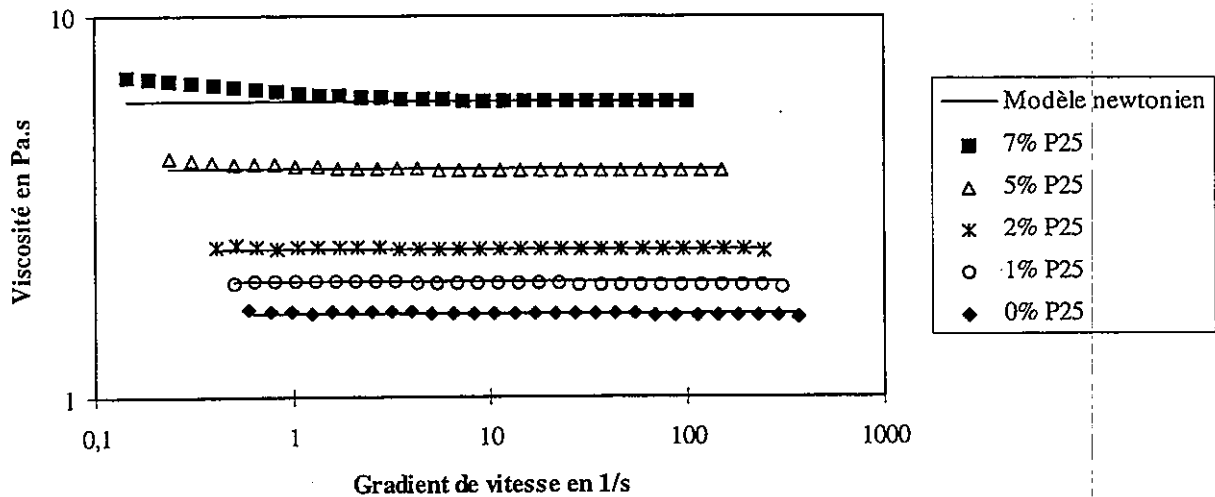


Figure 7 : Viscosité en fonction du gradient de vitesse : suspensions de P25 dans le mélange PB/décaldine

Le cas des suspensions dans la solution PIB/décaldine est très différent. La fraction volumique ϕ varie entre 0 et 2% seulement. On remarque que, pour $\phi \geq 0,3\%$, la viscosité devient très élevée à faible contrainte ce qui correspond à l'apparition d'une contrainte seuil. L'évolution de la contrainte seuil en fonction de ϕ est représentée sur la figure 9. Elle obéit à une loi de la forme $\sigma = 0,18e^{3,22\phi}$.

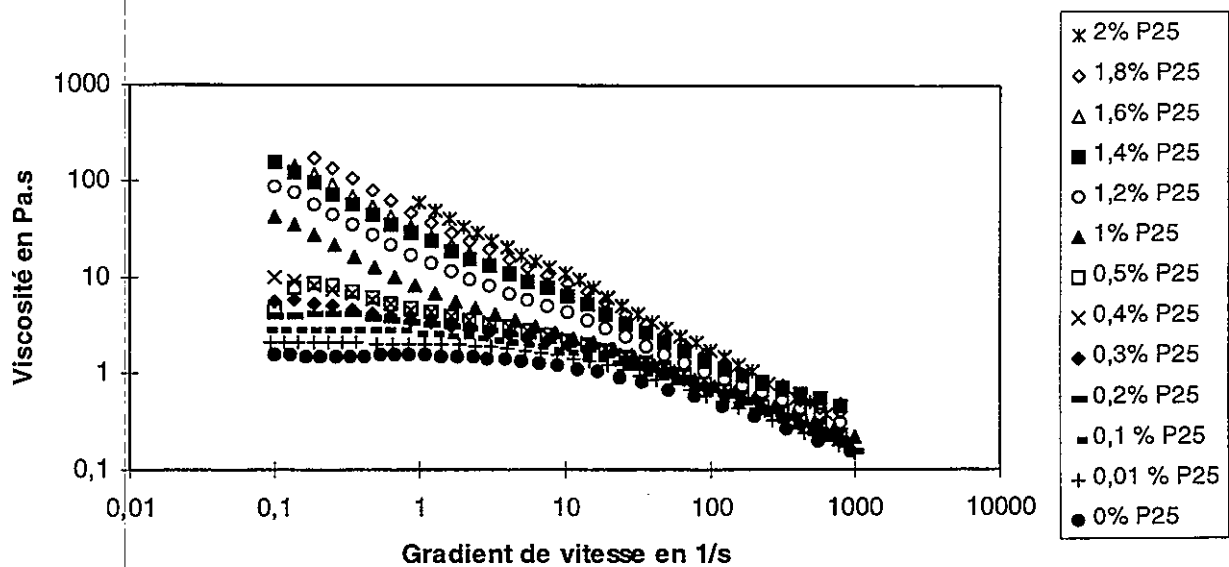


Figure 8 : Viscosité en fonction du gradient de vitesse : suspension de P25 dans la solution PIB/décane

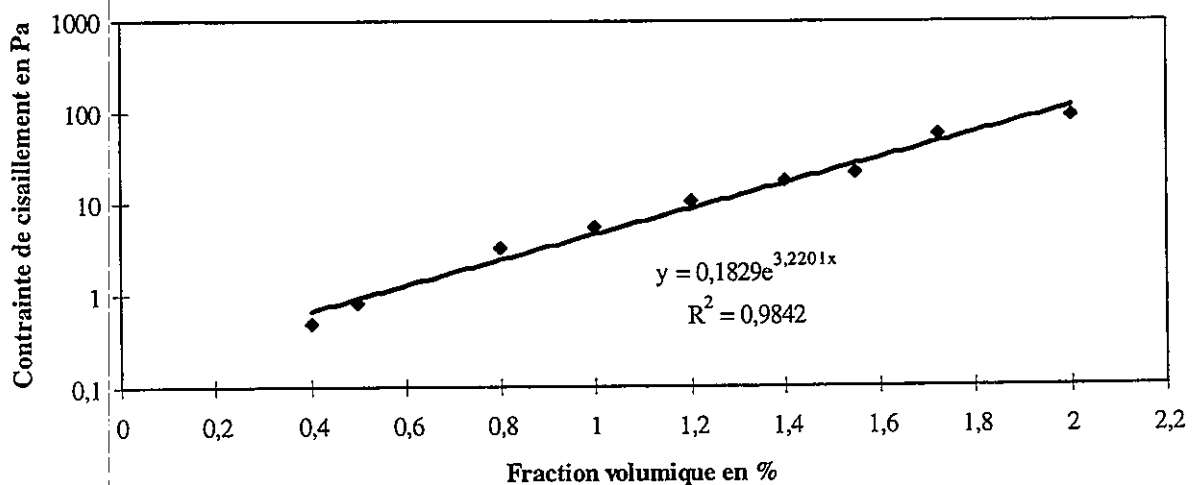


Figure 9 : Influence de la fraction volumique sur la contrainte seuil pour les P25

Les résultats présentés ci-dessus ont été obtenus à l'équilibre. En effet, les suspensions peuvent présenter des comportements rhéologiques complexes et, en particulier, il peut apparaître des phénomènes dépendant du temps (thixotropie) [9]. Nous avons donc soumis les échantillons étudiés à un échelon de contrainte afin de connaître l'évolution de la viscosité en fonction du temps. Lorsque la fraction volumique est suffisamment importante et, si la phase continue est une solution de PIB, on remarque en effet que la réponse de l'échantillon présente un régime transitoire assez tourmenté avant de se stabiliser. La figure 10 obtenue pour une fraction volumique de 1,2% illustre ce que l'on peut observer. On peut probablement attribuer ceci au résultat d'une cinétique de formation et de destruction d'agrégats sous l'effet du cisaillement. La valeur relativement faible de ϕ est sans doute liée au caractère monodispersé des particules ainsi qu'à la présence du polymère de masse élevée favorisant la formation d'agrégats.

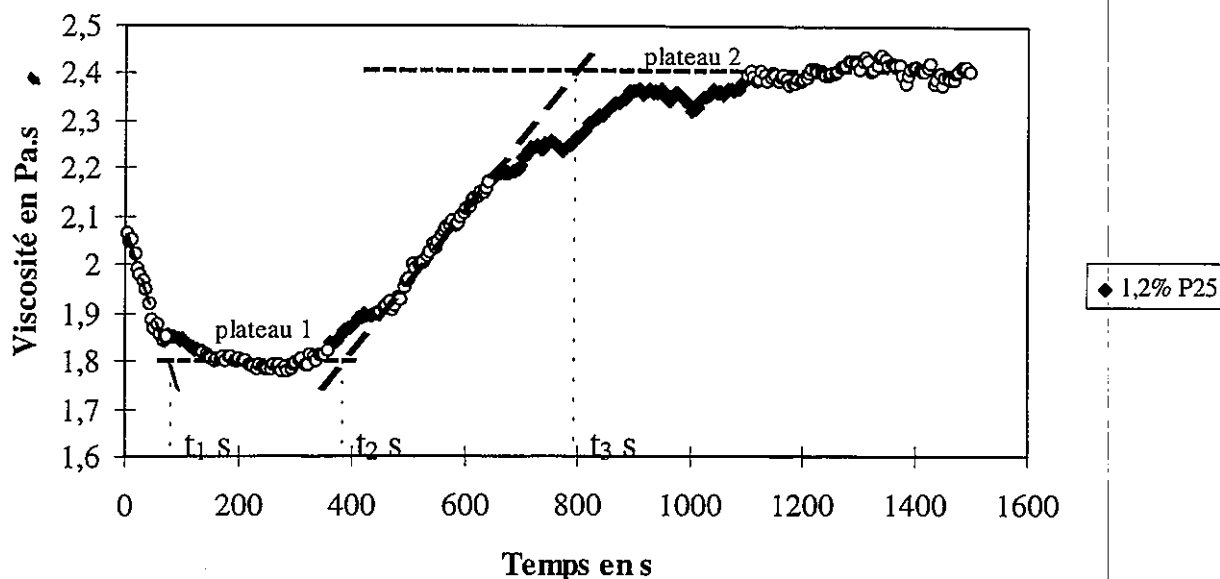


Figure 10 : Evolution de la viscosité en fonction de la durée du cisaillement

4. REFERENCES

- [1] Krieger I. M. (19972), Rheology of monodisperse latices, *Advan. Colloid. Interface Sci.* 3 : 111-116
- [2] Barnes H. A., (1998), Shear-Thickening (« Dilatancy ») in suspensions of Nonaggregating solid particles dispersed in newtonian liquids, *J. Rheology*, 33 : 329-366
- [3] Hoffman R. L., (1972), Discontinuous and dilatant viscosity behaviour in concentrated suspensions, *Trans. Soc. Rheol.*, 16 :155-173
- [4] Hoffman R. L., (1998) Explanations for the cause of shear thickening in concentrated colloidal suspensions, *J. Rheology*, 42 : 111- 123
- [5] Chaffey C. E, (1977), Mechanisms and equations for shear thinning and thickening in dispersions, *Colloid and Polymer Sci* , 255 : 691-698
- [6] Metzner A. B, (1985), Rheology of suspensions in polymeric liquids, *J. Rheology*, 29 : 739-775
- [7] Aubry T, Moan M, (1994), The work-hardening behavior of aggregated TiO₂ suspensions, *J. Rheology*, 38 : 1937-1940
- [8] Zupancic .A, Lapasin R, Zumer. M, (1996), Rheological properties of TiO₂ suspensions in polymer solutions, *Proc. XIIIth Int. Congr. On Rheology*, A. Ait Kadi, J. M. Dealy, D. F. James, M. C. Williams, ed. : 496-497
- [9] Barut. M, Lapasin. R, Zupancic A, Zumer M, (1996), Time dependent rheological behavior of TiO₂ suspensions, *Proc. XIIIth Int. Congr. On Rheology*, A. Ait Kadi, J. M. Dealy, D. F. James, M. C. Williams, ed. : (578)

CORRELATIONS ENTRE ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES ET ANALYSES MECANQUES DES PROPRIETES ADHESIVES DU POLYCARBONATE

L. GRESSER, F.X. GIBERT*, R. PEYROUS, B. HELD

Laboratoire d'Electronique des Gaz et des Plasmas, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Av. de l'Université 64000 PAU

* Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels, Université de Pau et des Pays de l'Adour

Av. de l'Université 64000 PAU

RESUME

Nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux d'une décharge couronne de type fil-plan sur les propriétés adhésives de surfaces de polycarbonate. Les effets ont été caractérisés par deux méthodes, une physico-chimique, la mesure du potentiel zêta, et l'autre rhéologique, la mesure du tack. La première rend compte des propriétés acido-basiques de la surface tandis que la seconde renseigne sur les propriétés adhésives. Nous pouvons ainsi corréler ces deux méthodes afin de rendre compte de l'efficacité des traitements. Le gaz utilisé étant l'oxygène, nous avons constaté une acidification de la surface plus ou moins prononcée suivant les paramètres expérimentaux. Cet effet est ensuite visualisé à partir des courbes obtenues en tack où les interactions de surface sont primordiales et où nous constatons une baisse de l'énergie d'adhésion polycarbonate-colle.

ABSTRACT

We studied the influence of a wire-to-plane corona discharge experimental parameters on polycarbonate surfaces adhesion properties. The effects were characterised by two methods, a physico-chemical one, the zeta potential measurement and a rheological one, the tack measurement. The first method reports the surface acidic-basic properties while the second one informs about the adhesive properties. So, we can correlate these two methods in order to give informations about the treatments efficiency. Oxygen being used as treatment gas, we noted an acidification of the surfaces, more or less marked along experimental parameters. This effect is then visualized from the curves obtained with the tack method, where surface interactions are predominant, and where we note a decrease of the polycarbonate-adhesive adhesion energy.

1. INTRODUCTION

Les mécanismes de l'adhésion sont nombreux et complexes, mais les théories récentes mettent en avant le rôle des interactions acide-base dans les liens interfaciaux [1]. Les traitements plasmas étant connus pour leur amélioration des propriétés adhésives de surfaces de polymères, il est intéressant de pouvoir caractériser ces modifications en terme de variation de l'acido-basicité des surfaces traitées. Pour ce faire, nous avons développé une méthode de

caractérisation à partir de la mesure d'un potentiel électrocinétique appelé potentiel zêta, méthode que nous avons corrélée avec une méthode rhéologique qu'est la mesure du tack.

2. CONSIDERATIONS THEORIQUES

Le potentiel zêta est un potentiel électrocinétique obtenu lorsqu'une solution saline est mise en mouvement relatif par rapport à une surface polarisée [2]. Il est donc lié aux mouvements des ions et par conséquent aux concentrations ioniques, donc au pH de la solution. Nous utilisons cette dépendance pour caractériser les propriétés acido-basiques d'une surface. La figure 1 montre l'évolution de ce potentiel en fonction du pH pour plusieurs types de surface.

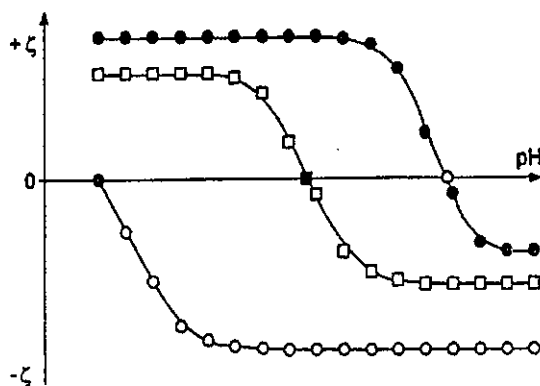


Figure 1 : $\zeta = f(\text{pH})$ pour une surface acide (○), amphotère (□) et basique (●)

Nous pouvons observer la présence de plateaux dont la position indique la nature de la surface. Les résultats obtenus permettent ainsi d'évaluer les propriétés adhésives d'un polymère. Il y a cependant un problème concernant l'utilisation du potentiel zêta. En effet, nous devons choisir un point spécifique comme caractéristique de la surface de manière à évaluer l'effet des traitements de surface. Nous ne pouvons pas prendre les valeurs des plateaux car celles-ci dépendent de la force ionique de la solution [3]. Le seul point invariant, appelé point isoélectrique (noté IEP), est défini comme étant le pH pour lequel le potentiel zêta est nul. Nous pouvons voir sur la figure 1 que plus la surface est acide, plus la valeur du pH correspondant au point isoélectrique est faible. Nous utiliserons cette observation afin de caractériser l'effet de nos traitements.

La mesure du tack renseigne sur l'énergie d'adhésion entre un substrat et un adhésif. La méthode consiste à mesurer la force normale nécessaire pour décoller un ensemble polymère-adhésif. Connaissant le déplacement, il nous est alors possible d'obtenir l'énergie nécessaire au décollement, somme de l'énergie dissipée dans l'adhésif et de l'énergie d'adhésion [4]. En gardant constants les paramètres pouvant jouer un rôle sur l'énergie dissipée nous pouvons, à travers l'étude de l'évolution de l'énergie totale en fonction des paramètres du traitement, obtenir l'influence de ces derniers sur l'énergie d'adhésion.

3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Le dispositif expérimental utilisé pour les traitements est représenté sur la figure 2. Le réacteur est constitué d'un cylindre en Pyrex de 12 cm de hauteur, 22.5 cm de diamètre et 1.5 cm d'épaisseur placé entre deux plateaux circulaires de PMMA de 1.5 cm d'épaisseur. Ce système permet d'atteindre des pressions de l'ordre de $2 \cdot 10^{-2}$ Torr.

L'alimentation électrique est effectuée par un générateur haute tension continue DEL (1) qui délivre des tensions stabilisées en courant comprises entre 0 et 10 kV. Une résistance de charge (2) de 100 M Ω est placée en série avant l'électrode active (3) qui est interne au réacteur. Cette électrode est un fil de Monel 400 de 0.5 mm de diamètre placé parallèlement à l'électrode de masse qui est un plateau en acier inoxydable. Une bague en Téflon assure le parallélisme du fil et fixe la distance interélectrodes. Plusieurs anneaux possédant diverses hauteurs ont été réalisés.

L'échantillon de 1 mm d'épaisseur est placé sur l'électrode de masse de manière à ce qu'il soit parallèle au fil.

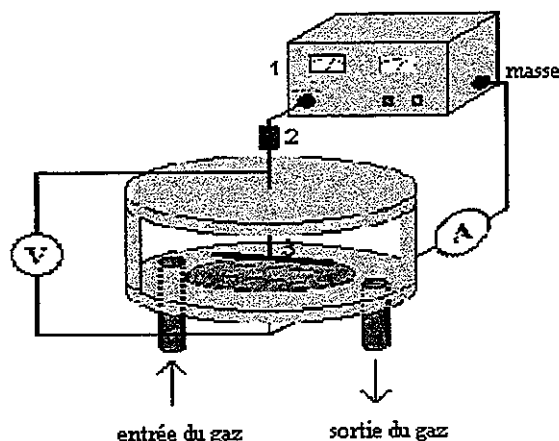


Figure 2 : dispositif expérimental de traitement

La mesure du potentiel zêta est effectuée à partir de la méthode du courant d'écoulement en utilisant une cellule semblable à celle développée par Van Wagenen et Andrade [5]. La figure 3 représente le dispositif expérimental utilisé. La solution portée à un certain pH est mise en mouvement par de l'azote et les charges sont recueillies par deux électrodes Ag/AgCl. Nous mesurons le courant d'écoulement par un système composé d'un voltmètre Métrix MX 56 placé en parallèle avec une résistance de 20 k Ω . La différence de pression est donnée par deux manomètres. La valeur du potentiel zêta est déduite de la courbe courant=f(pression) à travers la théorie développée en [5].

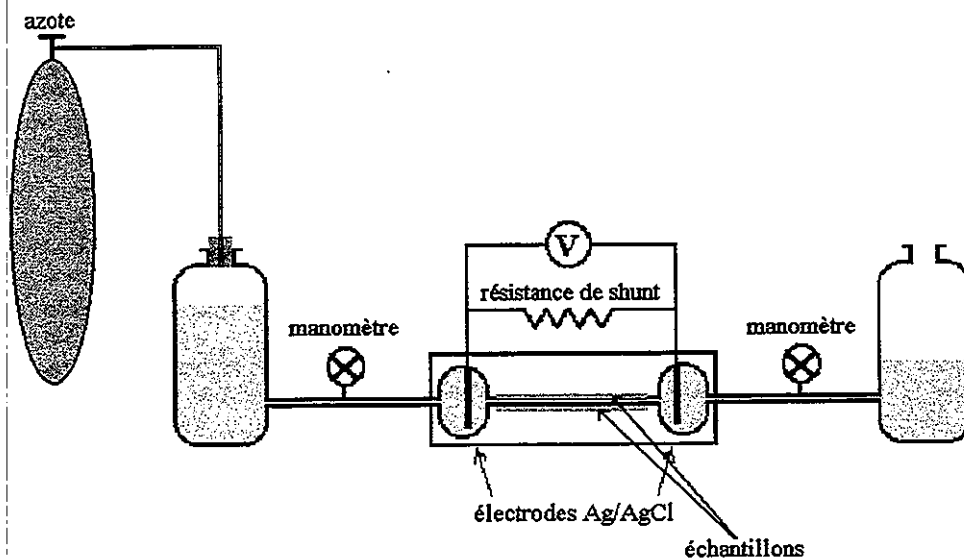


Figure 3 : dispositif expérimental de mesure de courant d'écoulement

La mesure du tack est obtenue à partir d'un dispositif mis au point par F.X. Gibert et D. Nasri au Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour. La mesure de la force normale est obtenue par un capteur de force placé au dessus de l'échantillon supérieur. Ce capteur est relié à une carte d'acquisition permettant d'obtenir jusqu'à 8000 points avec une fréquence fixée en fonction de la vitesse d'écartement. Une fois les échantillons et l'adhésif positionnés, l'écartement est assuré par un moteur à courant continu asservi en vitesse.

4. RESULTATS

La première étape a été de caractériser le polycarbonate sans traitement et l'adhésif utilisé qui est à base d'EVA. Nous avons pu constater que le polycarbonate possède un comportement à la fois basique (dû aux groupes carbonyles présents dans la chaîne) et acide (dû aux groupes carboxyles et hydroxyles présents en bout de chaîne). L'adhésif, quant à lui, bien que théoriquement basique (groupes carbonyles présents dans les chaînes d'EVA), a un caractère acide dû aux groupes présents dans la résine tackifiante.

Nous avons ensuite caractérisé, par la mesure du potentiel zêta, l'effet des traitements. Le gaz utilisé est de l'oxygène et nous avons étudié l'effet de quatre paramètres sur le traitement : le temps d'exposition, la distance interélectrodes, la pression et la polarité. Le seul paramètre invariant est la tension appliquée que nous avons fixée à 9,5 kV.

Nous avons visualisé l'effet des traitements à travers l'évolution du point isoélectrique (pH_{IEP}) pour les variations de chacun des paramètres. De par la nature du gaz utilisé, nous constatons une acidification des surfaces, plus ou moins prononcée suivant les paramètres expérimentaux. La figure 4 montre l'évolution du pH_{IEP} en fonction de la pression dans l'enceinte pour deux polarités.

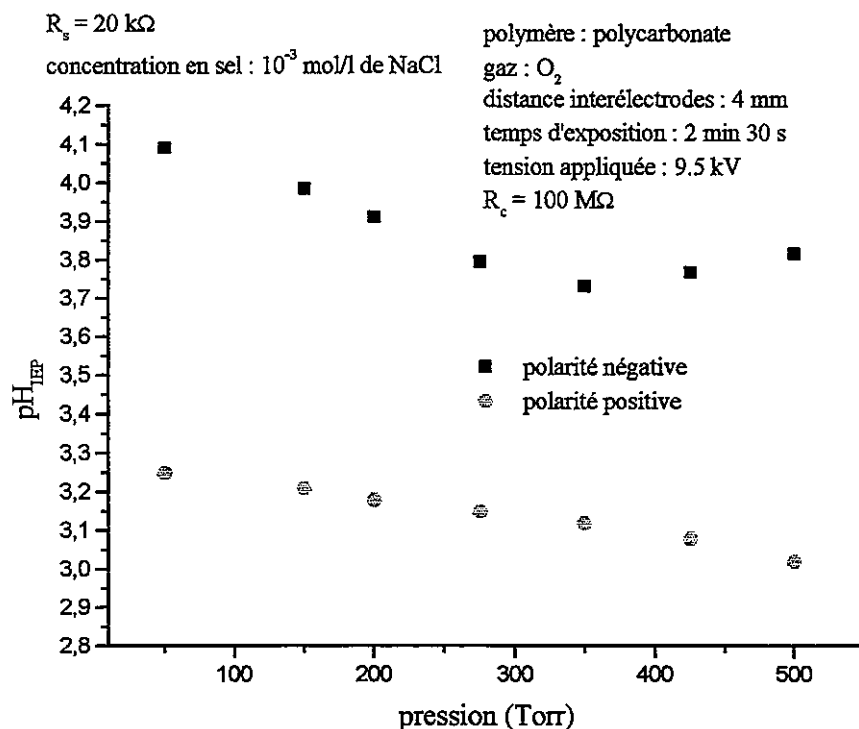


Figure 4 : évolution du pH_{IEP} en fonction de la pression pour deux polarités

Le pH_{IEP} du polycarbonate non traité est de 4,2. Nous pouvons remarquer que les traitements pour les deux polarités acidifient la surface, acidification plus marquée en polarité positive qu'en polarité négative, cette dernière montrant une décroissance dans l'efficacité pour les plus hautes pressions.

Cette augmentation du caractère acide de la surface est observable pour les études effectuées en faisant varier les autres paramètres expérimentaux, de même que la différence d'efficacité entre les deux polarités.

Nous avons ensuite caractérisé les effets à l'aide de la mesure du tack où nous avons mesuré la force normale nécessaire à la rupture adhésive pour des échantillons traités dans les mêmes conditions expérimentales que celles pour la caractérisation par mesure du potentiel zêta.

Les conditions expérimentales utilisées pour le dispositif du tack sont :

- température : $\sim 23^{\circ}\text{C}$
- épaisseur de l'adhésif : 2,6 mm
- force d'application : 30 N
- temps d'application : 3 min
- vitesse d'écartement : 100 mm/min

Les résultats obtenus pour des traitements en polarité positive ayant la pression comme variable sont représentés sur la figure 5. Les pressions utilisées ont été de 50, 200 et 500 Torr en polarité positive et 50, 200 et 350 Torr en polarité négative.

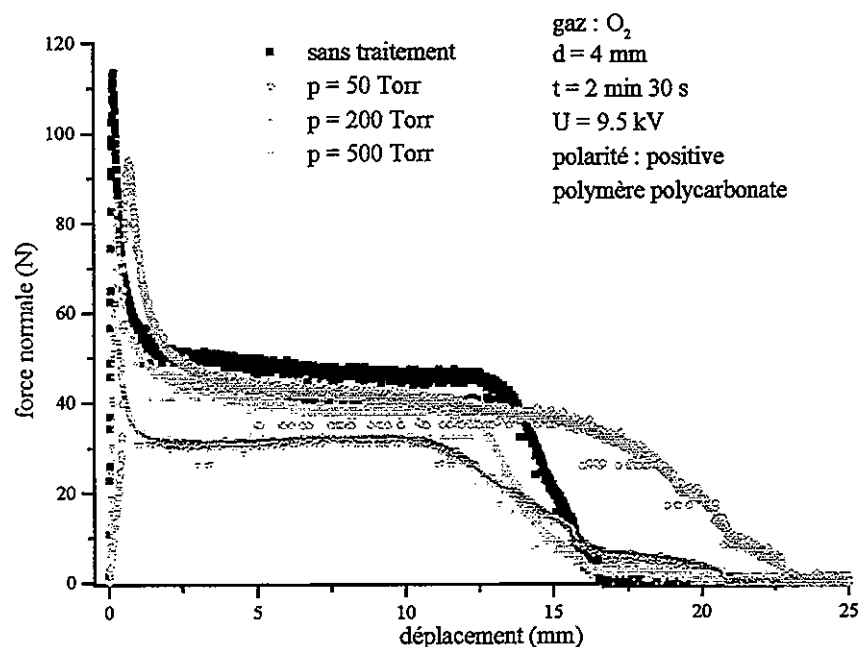


Figure 5 : évolution de la force normale en fonction du déplacement pour des traitements effectués avec trois pressions différentes en polarité positive

Nous pouvons observer que le maximum de force est plus faible pour des pressions plus hautes. Si nous comparons ce résultat avec ceux donnés par la figure 4, cette variation est à relier avec la différence d'acidité de la surface. Nous avons remarqué cet effet sur les courbes obtenues en polarité négative. Afin de vérifier ces observations, nous avons tracé le travail total nécessaire à la rupture en fonction du pH_{IEP} des surfaces traitées. Le graphe obtenu est représenté sur la figure 6.

Nous pouvons observer une baisse dans l'énergie nécessaire pour obtenir une rupture adhésive lorsque la surface devient de plus en plus acide.

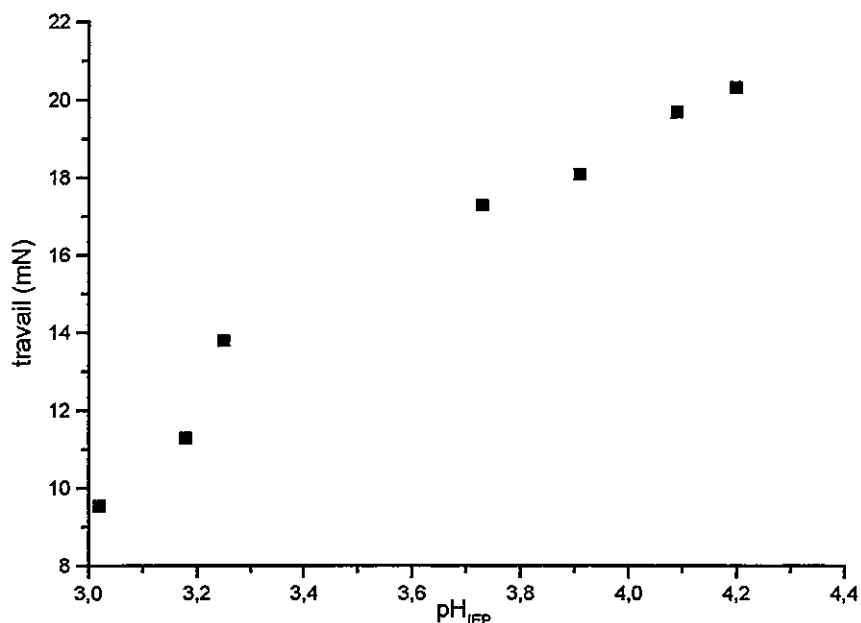


Figure 6 : évolution du travail nécessaire à provoquer une rupture adhésive en fonction du pH_{IEP} des surfaces traitées

5. CONCLUSION

Nous avons corrélié une méthode physico-chimique qu'est la mesure du potentiel zêta avec une méthode rhéologique qu'est la mesure du tack. Il nous est ainsi possible de prédire les possibilités d'adhésion entre deux substrats si le type d'interactions qu'ils peuvent développer est de type acide-base. Nous avons étudié les modifications de surface entraînées par des traitements par décharge couronne, mais l'utilisation de la méthode du potentiel zêta peut aussi être intéressante au niveau de la formulation des adhésifs afin d'obtenir une bonne adhésion avec un substrat dont l'acido-basicité est connue.

6. REFERENCES

- [1] FOWKES F.M.; *J. Adhesion Sci. Tech.* 1(1); 7-27 (1987)
- [2] HUNTER R.J.; *Zeta potential in colloïd science - Principle and applications*; Academic Press (1981)
- [3] BOURIAT P.; Thèse de Doctorat de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (1997)
- [4] LAKROUT H., CRETON C. ; Actes des 9^e journées d'étude sur l'adhésion JADH 97, 28 septembre-3 octobre 1997, S^t Lary ; 80-82 (1997)
- [5] VAN WAGENEN R.A., ANDRADE J.D.; *J. Colloïd Interface Sci.* 76(2); 305-314 (1980)

Stabilité aux grandes ondes de l'écoulement de Poiseuille constitué de deux couches séparées par une couche fine. Application à la coextrusion de polymères

S. Scotto, P. Laure

Institut Non Linéaire de Nice, Université de Nice-Sophia Antipolis
1361 route des Lucioles, F-06560 Valbonne, France

RESUME

On étudie la stabilité aux longues ondes de l'écoulement Poiseuille plan pour trois couches de fluides suivant le modèle constitutif Oldroyd-B. On suppose que la couche centrale est fine par rapport aux deux couches extérieures. On montre que la stabilité de l'écoulement est donnée par deux valeurs propres : l'une correspondant à celle provenant des deux couches extérieures tandis que l'autre traduit l'influence de la couche mince. De cette manière, on donne des règles simples permettant de choisir les constantes rhéologiques du fluide central de manière à ce que la stabilité soit donnée par la valeur propre associée aux deux couches extérieures.

ABSTRACT

This paper deals with the longwave stability of three-layer plane Poiseuille flow of Oldroyd-B fluids. The thickness of the inner layer is assumed to be very thin with respect to the outer layers. The stability is given by two eigenvalues: one corresponds to this obtained for the two-layer flow composed by the two outer layers mode whereas the other one expresses the effect of the thin layer. In this way, simple conditions on the rheologic properties of the inner layer are given so that the stability was only led by the eigenvalue associated to the two larger layers.

1. INTRODUCTION

La coextrusion consiste à faire écouler au sein d'un même outillage, plusieurs polymères fondus ayant des caractéristiques différentes, afin d'obtenir un produit stratifié multicouche réunissant les propriétés de chacun des polymères constituants. Toutefois, lors de ce procédé, des instabilités localisées à l'interface entre les différents produits se manifestent sous la forme de vagues à l'amplitude plus ou moins prononcée et la perte de régularité de l'interface induit une perte d'adhérence entre les couches ainsi que des fluctuations d'épaisseur altérant les propriétés du produit. La nécessité d'un "collage" parfait entre ces couches impose l'introduction d'une fine couche intermédiaire ayant un rôle de liant. Ce liant permet généralement le collage entre un matériau barrière et un matériau à bonne tenue mécanique. Cette nécessité se retrouve dans nombre d'emballages de produits alimentaires. Cela a conduit à de nombreux articles sur la stabilité de l'écoulement de Poiseuille constitué de deux [7,8,9,2,3,4] ou trois couches [6]. Cependant, le cas industriel le plus simple correspondant à deux polymères collés par un liant n'a jamais été étudié et constitue le sujet de ce papier.

2. NOTATIONS

Les notations reprennent celles utilisées dans [6] pour le cas trois-couche. On considère trois fluides qui suivent la loi constitutive Oldroyd-B. L'écoulement stationnaire de Poiseuille correspond à des interfaces planes situées à $y = d_1$ et d_2 et un profil de vitesse parabolique dont les coefficients dépendent des viscosités et des épaisseurs de chaque couche. La hauteur du canal est normalisée à un et l'épaisseur de la couche centrale δ est supposée très petite par rapport aux épaisseurs des deux couches extérieures ($\delta \ll d_1$ et $\delta \ll 1 - d_2$). Les paramètres du problème sont donc le nombre de Reynolds Re , les viscosités η_k , les élasticités We_k et les composantes polymériques α_k des trois fluides. Deux autres paramètres sont introduits afin de comparer facilement les résultats avec ceux de l'écoulement bi-couche [4] (constitué des deux couches extérieures), à savoir le rapport des viscosités $m = \eta_3/\eta_1$ et le rapport des épaisseurs des couches $\epsilon = (1 - d_1)/d_1$.

3. STABILITE AUX LONGUES ONDES

On étudie la stabilité temporelle de l'écoulement de Poiseuille par rapport aux perturbations périodiques dans la direction de l'écoulement. Elles sont de la forme suivante,

$$f(x, y, t) = \tilde{f}(y) \exp[iqx + \sigma t] \quad (1)$$

où f est une variable quelconque, q est le nombre d'onde et σ le taux d'amplification de la perturbation. Ces perturbations sont introduites dans les équations du problème [6] et après linéarisation autour de la solution stationnaire, les équations d'Orr-Sommerfeld généralisées sont obtenues dans chaque couche. La stabilité est alors déterminée en résolvant un problème aux valeurs propres généralisées pour la valeur propre σ . Le signe

de la partie réelle de la valeur propre de plus grande partie réelle gouverne la stabilité de l'écoulement. Si la partie réelle de cette valeur propre est positive, les perturbations sont amplifiées et l'écoulement est instable. Si la partie réelle de la valeur propre est négative, les perturbations sont amorties et l'écoulement est stable. Dans nos articles précédents [4,6], nous avons montré que l'étude aux longues ondes (c'est à dire l'étude de la stabilité pour des perturbations ayant un nombre d'onde q qui tend vers 0), permettait sous certaines conditions de donner des indications sur la stabilité par rapport à des perturbations ayant un nombre d'onde modéré. Il faut pour cela que le nombre de Reynolds soit très faible, que la période des vagues observées soit supérieure ou égale à l'épaisseur du canal (les deux premières conditions sont habituellement vérifiées lors des expériences de coextrusion) et que le profil de Poiseuille soit convexe.

L'étude aux longues ondes consiste à développer les valeurs propres σ et les fonctions f du problème comme suit :

$$f = f^0 + q f^1 + \dots \quad (2)$$

$$\sigma = -i q (c_0 + q c_1 + \dots) \quad (3)$$

Ces développements sont introduits dans les équations du problème et les termes du même ordre en puissance de q sont groupés [9,10]. Le calcul des valeurs propres est réalisé à l'aide des conditions cinématiques alors que les fonctions (vitesse, pressions, ...) sont solutions d'équations différentielles ordinaires. Le calcul de l'écoulement est ainsi totalement découplé de celui des coefficients c_0 et c_1 intervenant dans (3). On effectue alors un développement limité de ces coefficients c_0 et c_1 par rapport à l'épaisseur δ de la couche centrale. Le calcul a été effectué pour des fluides newtoniens et viscoélastiques à l'aide de Maple (voir le détail des calculs dans [5]). Si les fluides ont des viscosités différentes, le premier coefficient c_0 est réel et la stabilité de l'écoulement est dirigée par l'ordre le plus bas des coefficients c_1 des deux valeurs propres (mode "C" et "L") correspondant aux deux interfaces. Le mode "C" est exactement le mode obtenu par [4] lors de l'étude aux longues ondes de l'écoulement bi-couche composé des fluides extérieurs. Le mode "L" traduit l'influence de la couche mince au centre sur la stabilité de l'écoulement.

4. FLUIDES NEWTONIENS

La stabilité aux longues ondes de l'écoulement tri-couche de fluides newtoniens est obtenue en étudiant le signe des valeurs propres (4,5) exprimées en fonction du petit paramètre δ ,

$$c_{1C} = i Re J_1(\epsilon, m) + \mathcal{O}(\delta) \quad (4)$$

$$c_{1L} = i Re J_{1L}(\eta_3, \eta_2, \eta_1, d_1) \delta^2 + \mathcal{O}(\delta^3) \quad (5)$$

La fonction J_1 est la même que celle obtenue par Laure *et al.* [4] (à un facteur constant près du à une différence d'adimensionnement) et ne dépend que des paramètres m et ϵ . Nous retrouvons donc le critère de stabilité [9] de l'écoulement bi-couche constitué des

couches 1 et 3,

$$\text{sign}(J_1) = \text{sign}((m-1)(m-\epsilon^2)) \quad (6)$$

à savoir que le fluide le moins visqueux doit s'écouler dans la couche la plus fine. Le signe de la fonction J_{1L} est donnée par l'expression suivante,

$$\text{sign}(J_{1L}) = \text{sign}((m-1)(m-\epsilon^2)(\eta_3-\eta_2)(\eta_2-\eta_1)) \quad (7)$$

Il s'en suit que la stabilité asymptotique de l'écoulement de fluides newtoniens est assurée si la couche extérieure la moins visqueuse est aussi la plus fine et que les viscosités des fluides varient de façon monotone avec la position relative des fluides. Une telle configuration correspond à un profil des vitesses convexe [1,4,6].

5. FLUIDES OLDROYD-B

Dans les expériences de coextrusion, le nombre de Reynolds est très petit ($Re \sim 0$). La stabilité aux longues ondes de l'écoulement est alors déterminée en étudiant le signe des valeurs propres suivantes,

$$c_{1C} = i \alpha_1 We_1 [J_4(\epsilon, m) + (M_\lambda - 1)J_5(\epsilon, m)] + \mathcal{O}(\delta) \quad (8)$$

$$c_{1L} = i(\epsilon - 1) [\alpha_1 We_1(\eta_2 - \eta_3) + \alpha_2 We_2(\eta_3 - \eta_1) + \alpha_3 We_3(\eta_1 - \eta_2)] \frac{F(\epsilon, m)}{\eta_2} \delta + \mathcal{O}(\delta^2) \quad (9)$$

où $M_\lambda = \alpha_3 We_3 / \alpha_1 We_1$ mesure la stratification élastique entre les deux couches extérieures. Les fonctions J_4 et J_5 ne dépendent que des paramètres m et ϵ , et la fonction $J_\lambda = J_4 + (M_\lambda - 1)J_5(\epsilon, m)$ a déjà été étudié numériquement [4]. Notons dans les expressions de la valeur propre c_{1L} que les effets inertiels (5) (représentés par le nombre de Reynolds) sont moins importants que les effets élastiques (9) car la contribution du nombre de Reynolds n'intervient qu'à l'ordre δ^2 (5). La fonction $F(\epsilon, m)$ étant positive [5], le signe de c_{1L} dépend seulement de la fonction

$$J_{2L} = (\epsilon - 1) [\alpha_1 We_1(\eta_2 - \eta_3) + \alpha_2 We_2(\eta_3 - \eta_1) + \alpha_3 We_3(\eta_1 - \eta_2)]$$

De plus, on peut supposer que le profil des vitesses doit être convexe afin que la stabilité aux longues ondes induisent la stabilité de l'écoulement aux ondes modérées [4,6]. Donc, si $\epsilon < 1$ (resp. $\epsilon > 1$), la condition de convexité impose la stricte monotonie des viscosités $\eta_3 < \eta_2 < \eta_1$ (resp. $\eta_3 > \eta_2 > \eta_1$) et la fonction J_{2L} est négative si $\alpha_2 We_2 < \text{Min}(\alpha_1 We_1, \alpha_3 We_3)$. Finalement, si la viscosité du fluide situé dans la fine couche centrale est comprise entre les deux valeurs des viscosités des fluides extérieurs et que le fluide au centre est le moins élastique, alors la stabilité de l'écoulement ne dépend que des propriétés rhéologiques des deux fluides extérieures.

6. Remerciements

Les auteurs remercient Y. Demay et R. Valette pour leur soutien dans ce travail. Cette étude a été effectuée dans le cadre d'un projet de recherche financé par Elf-ATOChem.

6. REFERENCES

- [1] Charru F., Fabre J., 1994. Long waves at the interface between two viscous fluids, *Phys. Fluids*, 6, 1223-1235.
- [2] Chen K.P., 1991. Interfacial instability due to elastic stratification in concentric coextrusion of two viscoelastic fluids, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 40, 155-175.
- [3] Joseph D.D., Renardy Y.Y., 1992. *Fundamentals of two-fluid dynamics, Part I: Mathematical Theory and Applications*, Springer-Verlag.
- [4] Laure P., Le Meur H., Demay Y., Saut J.C., Scotto S., 1997. Linear stability of multilayer plane Poiseuille flows of Oldroyd-B fluid, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 71, 1-23.
- [5] Scotto S., 1998. *Etude de stabilité des écoulements multicouches de fluides non newtoniens*, Thèse.
- [6] Scotto S., Laure P., 1998. Linear Stability of three-layer Poiseuille flow for Oldroyd-B fluids, accepted in *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*.
- [7] Su Y.Y., Khomami B., 1992. Interfacial stability of multilayer viscoelastic fluids in slit and converging channel dies geometries, *J. Rheol.*, 36, 357-387.
- [8] Su Y.Y., Khomami B., 1992. Purely elastic interfacial instabilities in superposed flow of polymeric fluids, *Rheol. Acta*, 31, 413-420.
- [9] Yiantsios S.G., Higgins B.G., 1988. Linear stability of plane Poiseuille flow of two superposed fluids, *Phys. Fluids*, 31, 3225-3238. Erratum *Phys. Fluids A1* (1989), 897.
- [10] Yih C.S., 1967. Instability due to viscosity stratification, *J. Fluid Mech.*, 27, 337-352.

INFLUENCE DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'ADHESIFS THERMOFUSIBLES INDUSTRIELS SUR LES PROPRIETES AU PELAGE

F.X. GIBERT, A. ALLAL, G. MARIN.

Laboratoire de physique des matériaux industriels, Université de Pau et des Pays de l'Adour,
64000 Pau, France.

RESUME

L'idée de relier les propriétés rhéologiques aux propriétés au pelage des Hot-Melt est d'une grande importance théorique et expérimentale puisqu'elle est à la base de la formulation de ces adhésifs. Dans cet article, nous transposons les résultats obtenus sur une série d'adhésifs modèles^(1,2,3) à des formulations industrielles.

Après avoir étudié les propriétés rhéologiques de ces adhésifs (construction des "courbe maîtresses" en utilisant le principe de l'équivalence "temps - température"⁽⁴⁾), nous avons effectué des tests de pelage, à différentes températures. Ces tests nous ont permis de construire les courbes maîtresses en pelage en utilisant une équivalence "vitesse - température" bien établi dans la littérature^(5,6).

L'article se termine sur une discussion où l'ensemble des résultats est analysé de manière qualitative et où nous montrons expérimentalement qu'il existe une relation univoque entre la zone d'écoulement et la rupture cohésive

RESUMEN

La idea de comparar las propiedades reológicas y las propiedades de pelado de los Hot-Melt es de gran importancia teórica y experimental ya que es la base de la formulación de estos adhesivos. En este artículo trasponemos los resultados obtenidos en el caso de una serie de adhesivos modelos^(1,2,3) a los de una formulación industrial.

Una vez estudiadas las propiedades reológicas de estos adhesivos (construcción de "curvas maestras" utilizando el principio de superposición "tiempo-temperatura"⁽⁴⁾), hemos efectuado los test de pelado a diferentes temperaturas. Estos test nos han permitido construir las curvas maestras de pelado utilizando una equivalencia "velocidad-temperatura" bien establecida en la literatura^(5,6).

Para finalizar, se analizan de manera cualitativa todo el conjunto de resultados donde demostramos experimentalmente que existe una relación unívoca entre la zona de flujo y la rotura cohesiva.

INTRODUCTION.

Les adhésifs thermofusibles sont des mélanges généralement constitués de polymères de résines et de cires. La nature complexe de ces adhésifs leur ouvre une large gamme d'applications mais leur formulation empirique mal maîtrisée restreint leur domaine d'utilisation. Depuis quelques années, des études portant sur les relations entre les propriétés

adhésives et les propriétés rhéologiques de ce type d'adhésifs ont permis de mieux comprendre l'effet de chacun des constituants de la formulation : polymère + résine + cire⁽¹⁾. Ces connaissances pourront aboutir à des formulations plus rationnelles qui "donneront" des adhésifs pour des applications spécifiques.

I EXPERIMENTAL

I 1 – Les produits.

Nous avons utilisé deux échantillons de formulation industrielle dont la préparation et la caractérisation sont confidentielles (masse, % résine, % polymère, cire ?). Seule la nature du polymère est connue. L'un est à base du tri-bloc styrene-isoprène-styrene (SIS), et l'autre à base du copolymère éthylène -co- acétate de vinyle (EVA).

I 2 – Propriétés rhéologiques.

Les propriétés rhéologiques de ces adhésifs ont été caractérisées sur un rhéomètre rotatif à déformation imposée de la société Rheometrics, le RDA II. Par la suite, les résultats expérimentaux sont présentés pour les différents matériaux avec les courbes de variations de G' et G'' en fonction de la pulsation ω (spectroscopie mécanique) ou du temps t (suivi cinétique).

I 3 – Propriétés adhésives.

Les propriétés adhésives ont été évaluées par un test de pelage à 90°. Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé le "floating roller test"⁽⁷⁾.

- Le substrat est une plaque d'aluminium rigide sablée (5 bars) afin d'éliminer les défauts de surface.
- L'adhérent est une feuille d'aluminium souple d'épaisseur moyenne de 90 μ m.
- L'épaisseur d'adhésif est d'environ 140 μ m.

II - RESULTATS.

Chacun des deux adhésifs thermofusibles a été caractérisé en rhéologie et en pelage. Les propriétés viscoélastiques sont définies par : la courbe maîtresse du module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$. Celle-ci est obtenue en appliquant l'équivalence temps - température à des expériences de spectroscopie mécanique pour des fréquences allant de 10² à 10⁻² Hz et des températures comprises entre -30°C et 90°C.

Les propriétés au pelage sont représentées par des courbes maîtresses de la force de pelage en fonction de la vitesse de pelage. Ces courbes sont obtenues en appliquant l'équivalence vitesse température à des expériences de pelage pour des vitesses allant de 10 à 1000mm/mn et des températures comprises entre -30°C et 70°C.

La température de référence pour toutes les courbes maîtresses est $T_0=20^\circ\text{C}$.

II 1 - ADHESIF THERMOFUSIBLE A BASE DE SIS.

II 1 1 – Comportement rhéologique.

On constate que le comportement viscoélastique de cet adhésif (fig 1) est proche de la courbe d'un polymère linéaire enchevêtré^(8,9). En effet, la courbe maîtresse présente successivement une zone d'écoulement ($\omega < 10^{-4}$ rad/s), un plateau caoutchoutique (10^{-4} rad/s $< \omega < 1$ rad/s), une zone de transition vitreuse (10 rad/s $< \omega < 10^5$ rad/s) et enfin un plateau vitreux ($\omega > 10^6$ rad/s)

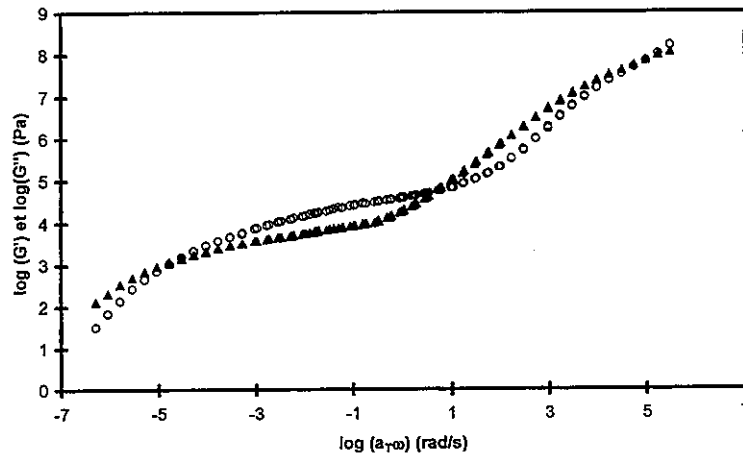


Figure 1 : Courbe maîtresse de l'adhésif à base de SIS à $T_{ref}=20^{\circ}\text{C}$ représentant la variation de la partie réelle G' (O) et imaginaire G'' (▲) du module de cisaillement complexe en fonction de la pulsation réduite $(a_T\omega)$.

II 1 2 – Comportement au pelage.

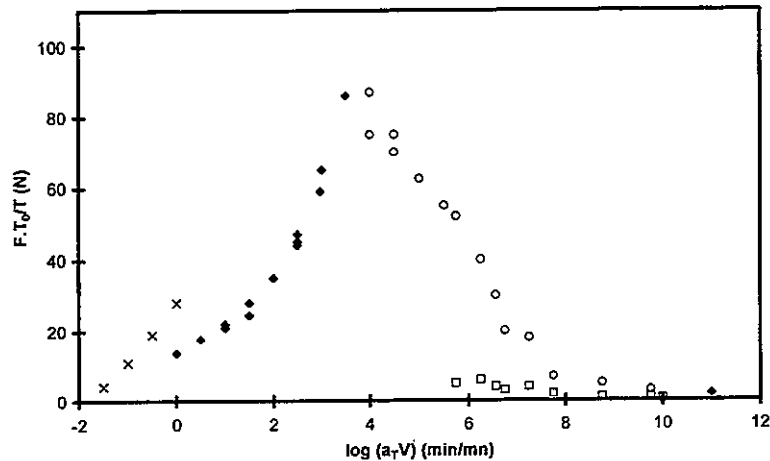


Figure 2 : Courbe maîtresse de pelage de l'adhésif à base de SIS à $T_{ref}=20^{\circ}\text{C}$ représentant la variation de la Force $F(\text{N})$ en fonction du logarithme de la vitesse réduite $a_TV(\text{mm/mn})$ de traction.. $F(\times)$ représente le niveau de force en rupture cohésive, $F(\blacktriangle)$ en rupture interfaciale, $F(\text{O})$ la force maximum en rupture de type Stick-Slip et $F(\square)$ la force minimum en rupture de type Stick-Slip.

La courbe maîtresse de la force de pelage de cet adhésif (fig 2) présente toutes les formes de rupture observables dans un test de pelage^(2,3,10). La rupture est cohésive dans la zone de vitesse allant de 10^{-2} à 1mm/mn . Dans cette zone la force augmente avec la vitesse à la puissance 0.6 ($F=K_1V^{0.6}$). Cet exposant a déjà été observé dans la littérature^(2,6,8,10) pour ce type de rupture. A $V=1\text{mm/mn}$ on observe une chute brutale de la force de pelage correspondant à la transition entre la rupture cohésive et la rupture interfaciale 1. Dans cette zone qui s'étend de $V=1$ à 10^4mm/mn la force varie avec la vitesse à la puissance 0.2. On observe que l'adhésif reste entièrement sur l'aluminium souple. Dans le domaine de vitesse allant de $V=10^4$ à 10^{11}mm/mn la fissure avance entre l'aluminium dur et l'adhésif

- de $V=10^4$ à 10^{10}mm/mn : on observe une rupture, instable, communément appelée "Stick-Slip"⁽¹⁰⁾. Au cours de l'expérience, la fissure avance par sauts et provoque des oscillations périodiques de la force de pelage. Pour ce mode de rupture, l'adhésif reste

entièrement sur le substrat et présente des stries que l'on observe par symétrie sur l'adhérent sous forme de pli..

de $V=10^{10}$ à 10^{11} mm/mn : l'adhésif reste sur le substrat dur sans trace visible sur l'adhérent. A ces vitesses de sollicitation, l'adhésif est à l'état vitreux, nous appellerons donc cette zone : zone de rupture interfaciale 2 ou vitreuse.

II 2 - ADHESIF THERMOFUSIBLE A BASE D'EVA.

II 2 1 - Etude morphologique

Les formulations à base d'EVA présentent le plus souvent une phase cristalline^(1,2,11). Afin de mener des études de ce produit à l'état amorphe puis à l'état cristallin, nous avons entrepris une série d'expériences pour caractériser la cinétique de cristallisation.

La caractérisation de la cinétique de cristallisation a été obtenue en rhéologie en effectuant des suivis cinétiques. Ces expériences consistent à mesurer les variations des modules élastique G' et de perte G'' au cours du temps pour une fréquence donnée (fig 3). En observant les différents suivis cinétiques, on distingue un croisement entre des courbes de G' et de G'' pour les fréquences de 1, 2 et 4 rad/s. A ces fréquences, nous pouvons définir un temps caractéristique de cristallisation correspondant au temps d'apparition du point de croisement. Le temps de cristallisation (45mn) est donc le temps au bout duquel l'EVA amorphe qui se comportait comme un liquide viscoélastique ($G'' > G'$) va passer à l'état de solide viscoélastique ($G' > G''$).

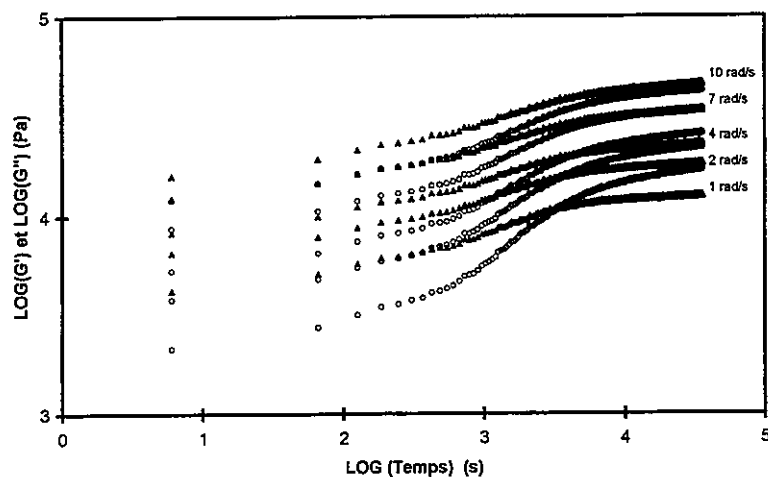


Figure 3 : Suivi cinétique de la cristallisation de l'adhésif à base d'EVA aux pulsations de 1, 2, 4, 7 et 10 rad/s à la température de 25°C. Cette courbe représente la variation de la partie réelle G' (O) et imaginaire G'' (▲) du module de cisaillement complexe en fonction du temps t (s) à différentes pulsation (ω).

Enfin nous terminons cette étude morphologique par une expérience très originale qui consiste à caractériser le temps de cristallisation en utilisant le test de pelage. L'adhésif à base d'EVA amorphe cristallisant au cours du temps, nous avons pensé qu'il serait intéressant d'observer l'évolution de la force de pelage en fonction du temps pour des vitesses très faibles (5mm/mn) afin de ne pas perturber l'expérience par un changement d'éprouvette (fig 4). Nous observons expérimentalement que l'on passe d'une rupture cohésive à une rupture interfaciale 1. Le changement de mode de rupture confirme le passage pour l'adhésif d'un comportement de liquide viscoélastique à celui d'un solide viscoélastique.

Il est à noter que le temps de cristallisation en pelage (36mn) est légèrement inférieure à celui obtenu en rhéologie. Nous pensons que la cinétique de cristallisation sous contrainte de nos éprouvettes de pelage est plus rapide que celle étudiée en rhéologie.

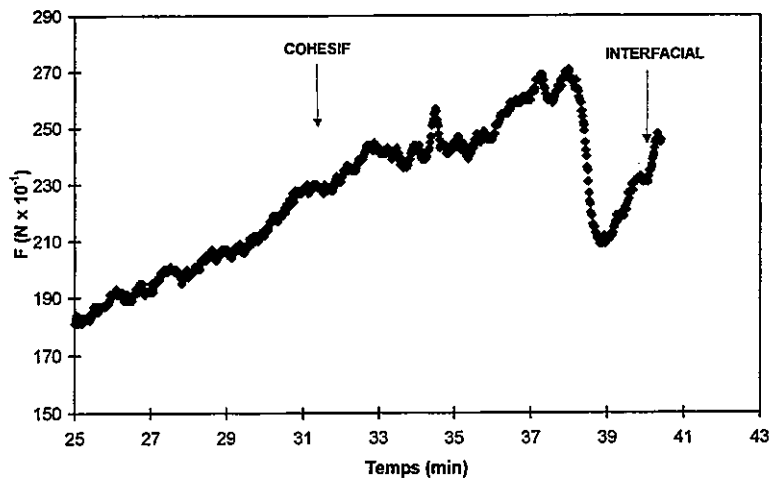


Figure 4 : Suivi cinétique de cristallisation par mesure de la force de traction $F(N)$ en fonction de la longueur à $T=25^{\circ}C$ et $V=5mm/mn$.

II 2 2 – Comportement de l'adhésif à base d'EVA à l'état amorphe.

II 2 2 1 Comportement rhéologique

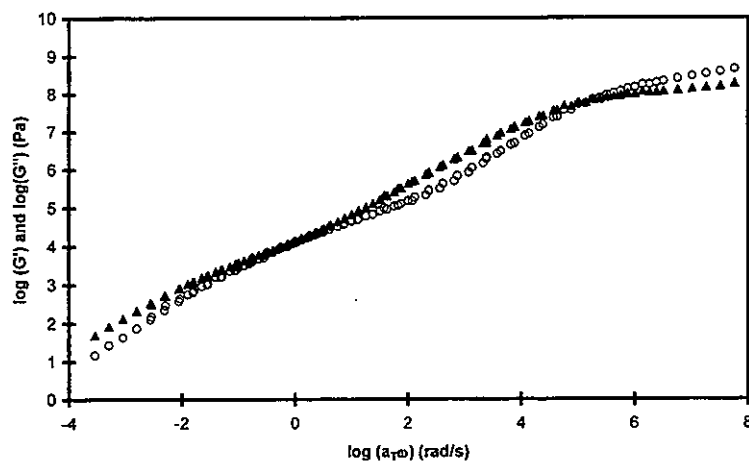


Figure 5 : Courbe maitresse de l'adhésif à base d'EVA amorphe à $T_{ref}=20^{\circ}C$ représentant la variation de la partie réelle $G'(O)$ et imaginaire $G''(\blacktriangle)$ du module de cisaillement complexe en fonction de la pulsation réduite $(a_T\omega)$ en double échelle logarithmique.

Sur un intervalle de temps de "10 mn" à partir du début de la cinétique, le module de cisaillement complexe n'est que très peu affecté par la cristallinité. Dans cet intervalle de temps l'adhésif est à l'état amorphe. En effet les courbes de variation du module complexe de cisaillement en fonction de la fréquence ($1rad/s < \omega < 100rad/s$) vérifient l'équivalence temps-température si les manipulations sont effectuées rapidement. La courbe maîtresse ainsi obtenue (fig 5), ne présente pas de plateau caoutchoutique et montre successivement, sur l'échelle croissante des fréquences, une zone d'écoulement ($\omega < 1$ (rad/s)) suivie d'une zone de transition vitreuse ($1 < \omega < 10^6$ (rad/s)), puis un plateau vitreux ($\omega > 10^6$ (rad/s)).

II 2 2 2 Comportement au pelage

Grâce à un protocole d'essais bien établi, nous avons pu réaliser une courbe maîtresse en pelage pour l'état amorphe. L'état amorphe est obtenu par un réchauffage des éprouvettes à

60°C pendant 30mn avant utilisation. Ensuite l'éprouvette est amenée à la température désirée pour le test de pelage. La construction de la courbe maîtresse (fig 6) en pelage s'effectue en utilisant l'équivalence vitesse - température. Nous retrouvons seulement deux types de rupture. Pour les vitesses allant de 10^{-1} à $10^{2.5}$ mm/mn on observe une rupture cohésive où F peut se mettre sous la forme de loi puissance $F=KV^{0.6}$. Puis de $V=10^{2.5}$ à 10^8 mm/mn, la rupture est interfaciale. On observe dans ce domaine de vitesse deux grands types de ruptures successives i.e un Stick-Slip suivi de rupture interfaciale 2 ou vitreuse.

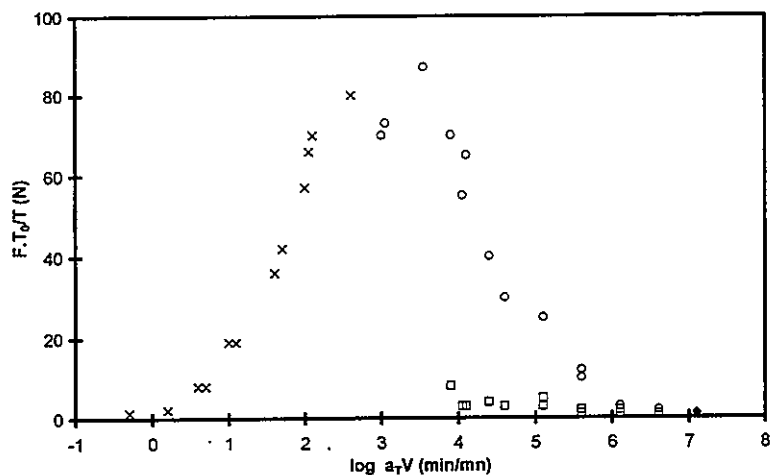


Figure 6 : Courbe maîtresse de pelage de l'adhésif à base d'EVA amorphe à $T_{ref}=20^{\circ}C$ représentant la variation de la Force $F(N)$ en fonction du logarithme de la vitesse réduite $a_T V$ de traction.. $F(X)$ représente le niveau de force en rupture cohésive, $F(▲)$ en rupture interfaciale, $F(O)$ la force maximum en rupture de type Stick-Slip et $F(□)$ la force minimum en rupture de type Stick-Slip.

On constate que la rupture interfaciale 1 a disparu avec le plateau caoutchoutique. Ceci est en accord avec les observations réalisées par Derail et al. sur des adhésifs modèles.

II 2 3 – Comportement de l'adhésif à base d'EVA à l'état cristallin

II 2 3 1 Comportement rhéologique.

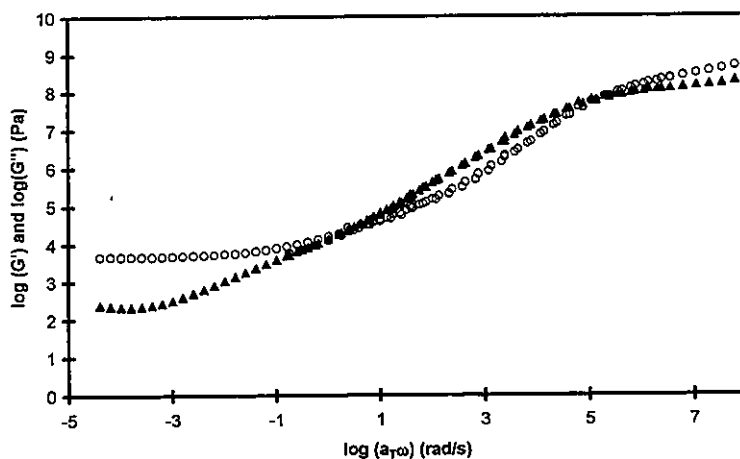


Figure 7 : Courbe maîtresse de l'adhésif à base d'EVA cristallisé à $T_{ref}=20^{\circ}C$ représentant la variation de la partie réelle $G'(O)$ et imaginaire $G''(▲)$ du module de cisailment complexe en fonction de la pulsation (ω).

Pour étudier l'adhésif à base d'EVA à l'état cristallin, nous avons laissé une série d'échantillons cristalliser pendant "2 jours". Avec ces échantillons nous avons réalisé des balayages en fréquence (de 10^2 à 10^{-4} rad/s) pour des températures allant de -30°C à 25°C . La température d'étude la plus élevée (25°C) est très inférieure à température de fusion $T_c=46^\circ\text{C}$ afin de ne pas détruire la cristallinité. Les spectres mécaniques ainsi obtenus obéissent au principe de superposition temps-température. Dans le domaine de fréquence et de température étudié l'adhésif cristallisé a un comportement de solide viscoélastique (fig 7). Il présente un plateau secondaire aux "basses fréquences" ($G' = 7 \times 10^4$ Pa).

II 2 3 2 Comportement au pelage

L'état d'équilibre, semi - cristallin, de l'adhésif à base d'EVA est obtenu 48h environ après la confection des éprouvettes. La courbe maîtresse pour cette configuration cristalline est obtenue en appliquant l'équivalence vitesse - température dans un domaine de température allant de -30°C à 25°C (fig 8). On observe deux modes de ruptures. Pour des vitesses allant de 0.1 à 300 mm/mn la rupture est de type interfaciale 1 (fissure entre le substrat et l'adhésif et $F=K_1V^{0.26}$). Ensuite on observe une rupture interfaciale 2 où l'on retrouve successivement une zone de Stick-Slip pour des vitesses comprises entre 300 et 10^7 mm/mn et une rupture interfaciale vitreuse située entre $V=10^7$ et $V=10^{10}$ mm/mn. Nous observons donc la disparition de la rupture cohésive avec celle de la zone d'écoulement en rhéologie. Ce résultat important, puisqu'il lie de façon univoque la rupture cohésive à l'existence d'une zone d'écoulement en spectroscopie mécanique, vient s'ajouter à celui obtenu par Derail et al sur des polymères modèles^(3,8) à savoir le lien entre rupture interfaciale 1 et plateau caoutchoutique.

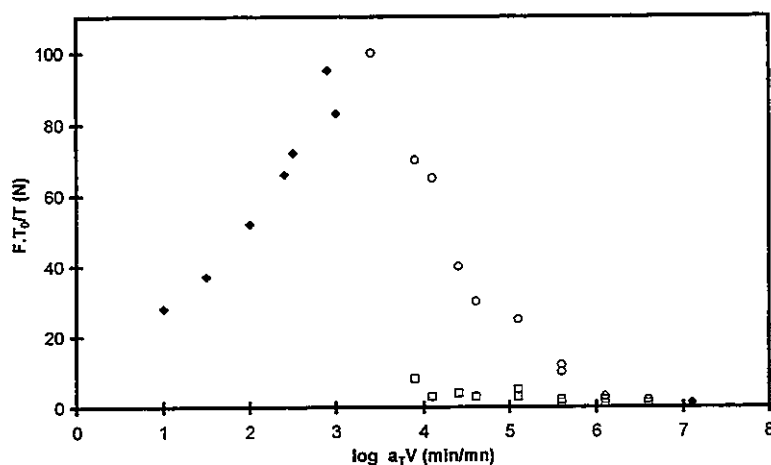


Figure 8 : Courbe maîtresse de pelage de l'adhésif à base d'EVA cristallisé à $T_{ref}=20^\circ\text{C}$ représentant la variation de la force $F(N)$ en fonction du logarithme de la vitesse réduite $a_T V$ de traction. $F(X)$ représente le niveau de force en rupture cohésive, $F(\blacktriangle)$ en rupture interfaciale, $F(O)$ la force maximum en rupture de type Stick-Slip et $F(\square)$ la force minimum en rupture de type Stick-Slip.

III - DISCUSSION.

L'idée de relier les propriétés rhéologiques aux propriétés adhésives est très nettement suggérée par la comparaison des facteurs de glissement rhéologiques a_T , avec ceux du pelage a_{Tp} . On constate que ces différents facteurs de glissement sont identiques. Ceci permet d'affirmer que les propriétés viscoélastiques des adhésifs gouvernent leur comportement au pelage. De plus ce résultat montre qu'en pelage les variations de l'énergie de surface, entre

l'adhésif et le substrat, en fonction de la température⁽¹²⁾ sont négligeables devant les pertes viscoélastiques⁽¹³⁾.

Nous avons obtenu trois types de comportements viscoélastiques :

- Un comportement dit "modèle" : Adhésif à base de SIS.
- Un comportement de solide viscoélastique : Adhésif à base d'EVA cristallisé.
- Un comportement de liquide viscoélastique : Adhésif à base d'EVA amorphe.

En comparant les différents comportements au pelage de nos adhésifs, nous observons :

- une rupture cohésive uniquement pour l'adhésif à base SIS et pour l'EVA amorphe, lesquels présentent une zone d'écoulement en rhéologie.

- une rupture interfaciale 1 pour l'adhésif à base SIS ainsi que pour l'EVA cristallin, qui sont les seuls à posséder un plateau caoutchoutique.

Nous pouvons donc lier la rupture cohésive à la zone d'écoulement et la rupture interfaciale 1 au plateau caoutchoutique. Par extrapolation nous associerons la transition vitreuse et le plateau vitreux au stick slip et à la rupture interfaciale 2. Nous ne pouvons pas, aujourd'hui apporter les preuves suffisantes pour affirmer, que le Stick Slip est associé à la transition vitreuse.

IV CONCLUSION

Dans cette étude nous nous sommes attachés à lier qualitativement le comportement en pelage au comportement rhéologique de deux Hot-Melts industriels. Nous avons montré d'une part que l'existence aux basses fréquences, sur la courbe maîtresse du module de cisaillement, d'une zone d'écoulement donnait un domaine de rupture cohésive, aux basses vitesses, sur la courbe maîtresse en pelage. D'autre part, la rupture interfaciale 1 et liée à la présence sur les courbes rhéologiques d'un plateau caoutchoutique. Ceci permet de confirmer les hypothèses avancées par C. DERAÏL⁽⁷⁾ sur des adhésifs modèles. Nous avons poussé le parallèle entre les propriétés rhéologiques et adhésives jusqu'à relier respectivement la transition vitreuse et le plateau vitreux au stick-slip et à la rupture interfaciale 2. Il est à noter que ce dernier point ne repose que sur des observations. Il nous reste maintenant à étayer cette affirmation par des expériences quantitatives que nous présenterons dans une prochaine étude.

REFERENCES

- 1 - Ph. Van der Maesen, Thèse 3^{ème} cycle, Université de Pau (1993)
- 2 - C.Derail, A.Allal, G.Marin and Ph. Tordjeman, *J. of Adhesion*, **61**, 123 (1997).
- 3 - C.Derail, A.Allal, G.Marin and Ph. Tordjeman, *J. of Adhesion* (accepted november 1997).
- 4 - J.D. Ferry, John Willey and Sons New York (1970)
- 5 - A.N. Gent, R.P. Petrich, *Proc. Roy Soc*, **A310**, 433 (1969)
- 6 - D. H. Kaelble, *Phys. Chem. of Adhesion* (1971).
- 7 - ASTM D 3167-76
- 8 - C. Derail; Thèse 3^{ème} cycle, Université de Pau (1995).
- 9 - A. Benallal, G. Marin, J.P. Monfort, C. Derail, *Macromolecules*, **26**, 7229 (1993)
- 10 - D. Maugis, "Cinétique de la fracture et de l'adhérence" Société Française du vide, 1(1988) : "Mécanique de la rupture et adhérence" JADH'95 La colle sur Loup (F) (1995).
- 11 - M. Brogly, Thèse 3^{ème} cycle, Université de Haute Alsace (1993)
- 12 - S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, (1982).
- 13 - A.N. Gent, J. Schultz, *J of Adhesion*, **3**, 281 (1972)

ETUDES SUR LE "TACK" DES ADHESIFS SENSIBLES A LA PRESSION

P. TORDJEMAN ^a, E. PAPON ^b, J-J. VILLENAVE ^b

^a Groupement de Recherche de Lacq (GRL) ELF-ATOCHEM

64170 LACQ

^b Groupe Chimie de l'Adhésion/LCPO, ENSCPB et Université Bordeaux 1

33405 TALENCE CEDEX

RESUME

Pour obtenir des données expérimentales fiables sur le "tack" des adhésifs sensibles à la pression, un appareillage permettant de mesurer simultanément la force ou l'énergie de tack et la surface effective de contact a été mis au point.

Avec ce "pégosimètre à prisme", l'influence sur le tack de paramètres structuraux (formulation, architecture moléculaire), physico-chimiques (topologie, énergie de surface) ou expérimentaux (temps et pression de contact, température) a pu être précisée, mettant en évidence le rôle majeur joué par l'épaisseur de l'adhésif.

RESUMEN

Con el fin de obtener resultados experimentales fiables sobre el tack (pegajosidad) de los Adhesivos Sensibles a la Presión (PSA), se ha puesto a punto un aparato que permite medir simultáneamente la fuerza, o la energía, de tack así como la superficie de contacto efectiva.

Con este "pegajosímetro de prisma", se ha podido precisar la influencia que sobre el tack ejercen los parámetros estructurales (formulación, diseño molecular), físico-químicos (topología, energía superficial), o experimentales (tiempo y presión de contacto, temperatura), lo que ha permitido poner en evidencia el papel fundamental que desempeña el espesor del adhesivo.

Les adhésifs sensibles à la pression (PSA) se caractérisent par leur capacité de développer une adhésion instantanée quand ils sont soumis à de faibles pressions de contact pendant des temps courts. La pégosité (tack), traduction de cette capacité dépend des adhésifs (propriétés rhéologiques, énergie de surface), mais aussi des substrats (mouillabilité, rugosité) et des conditions expérimentales (temps et pression de contact, température).

L'influence des divers paramètres a été étudiée sur le plan expérimental, par Zosel^[1] ou Dalquist^[2], et sur le plan théorique, par Creton et Leibler^[3] notamment. Tous les travaux mettent en évidence l'influence de l'aire effective de contact entre adhésif et substrat sur la force et, au delà, l'énergie de tack. Mais ils font aussi ressortir la difficulté, technique, de la mesure de l'aire de contact, plus exactement de la mesure simultanée de l'aire de contact et de la force de tack (mesure de l'aire de contact au moment de la rupture, adhésive, du joint adhésif-substrat).

Le "pégosimètre à prisme" (Fig. 1), développé à partir d'un appareillage original de l'ONERA, permet de résoudre le problème. Le prisme, en quartz, traversé par le rayonnement émis par une diode photoluminescente, constitue le substrat, mis en contact avec la surface de films PSA grâce au mouvement de l'équipage mobile d'une machine de force. Après un temps de contact déterminé, sous une pression contrôlée, le retrait du prisme permet de mesurer la force à rupture et, simultanément, l'aire de contact effective (transmission d'une intensité lumineuse proportionnelle à la fraction de surface du prisme ne se trouvant pas en contact avec l'adhésif). A partir de ces données l'énergie de tack "réelle" peut être évaluée.

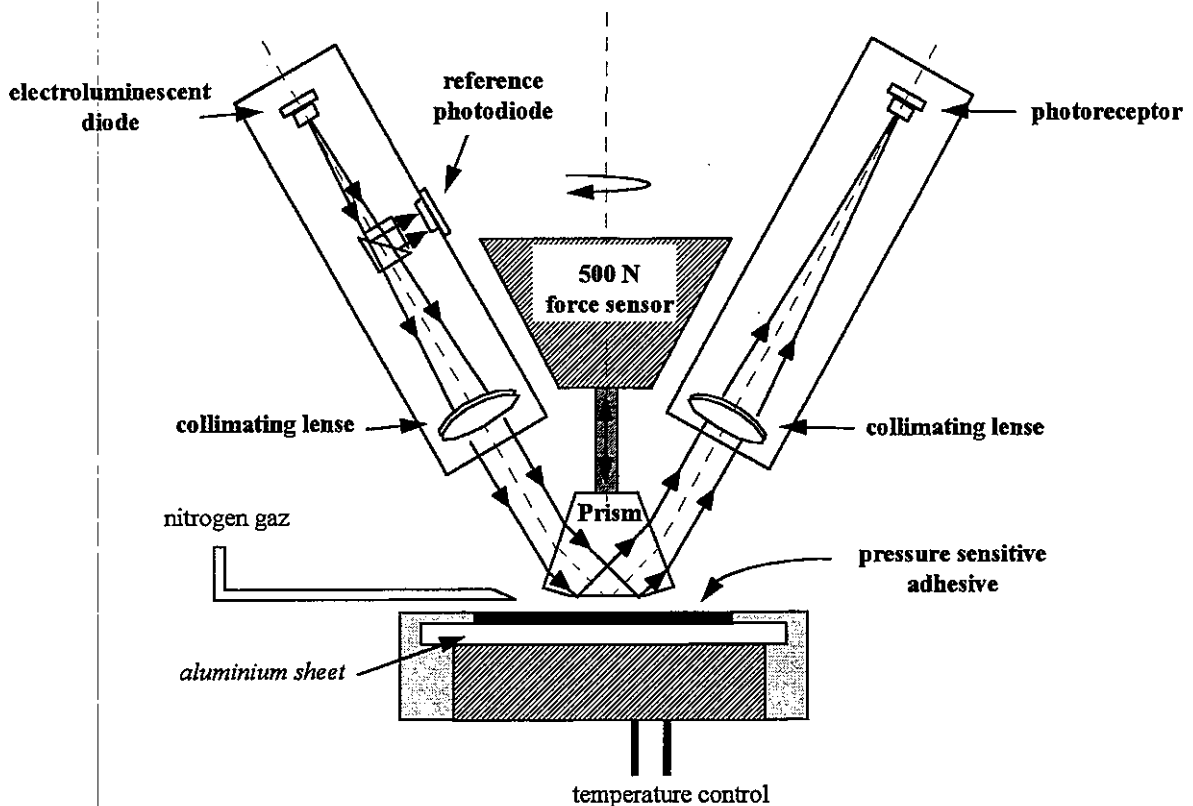


Figure 1 : Principe du "pégosimètre à prisme"

Nous avons réalisé plusieurs séries d'essais pour vérifier ou préciser l'importance des divers paramètres expérimentaux (influence du temps de contact, de la pression de contact et du module élastique de l'adhésif sur l'aire effective de contact, par exemple). Nous avons aussi porté un intérêt particulier à la mesure des énergies de tack pour des épaisseurs variables du film d'adhésif : comme le montre la courbe Fig. 2, l'énergie de tack augmente avec l'épaisseur du film, différant ainsi de la force de pelage, autre caractéristique des PSA, qui atteint, assez vite, une valeur plateau.

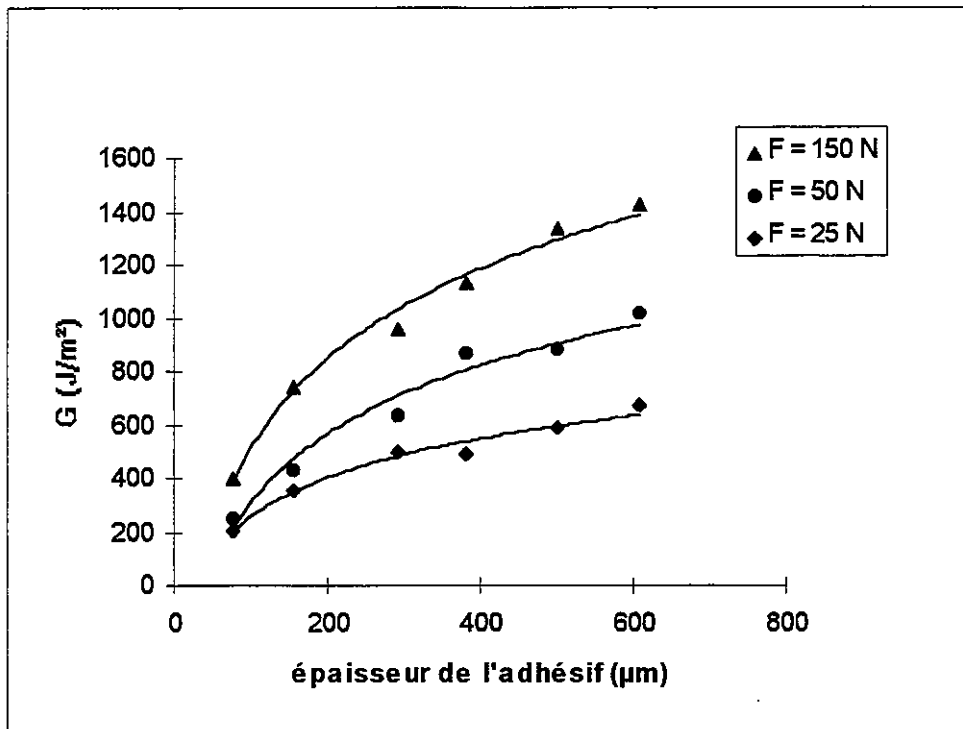


Figure 2 : évolution de l'énergie de tack avec l'épaisseur de l'adhésif (F est la force de contact imposée entre le prisme et l'adhésif)

Pour la force de pelage, l'explication retenue^[2] repose sur les possibilités de dissipation viscoélastique de l'énergie dans la masse adhésive. Pour l'énergie de tack, nos résultats nous incitent à penser qu'elle n'a pas en relation avec la dissipation de l'énergie dans la masse mais seulement à la surface de l'adhésif et que cette dissipation en surface est surtout gouvernée par les phénomènes de désenchevêtrement de connecteurs au niveau macromoléculaire.

REFERENCES

- [1] Zosel A (1985) Coll. Polym. Sc. 263:541 ; Zosel A (1992) Advances in Pressure Sensitive Adhesives Technology 1:92-127
- [2] Dahlquist C A (1989) in Handbook of Pressure Sensitive Adhesives, 3rd ed., Satas D., Ed., VNR, New York, p 97
- [3] Creton C, Leibler L (1996) J. Polym. Sc., Polymer Physics - part B 34:545

MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES TERMOMECAÑICAS DE MEZCLAS DE COPOLÍMEROS TRIBLOQUE DE ESTIRENO-BUTADIENO-ESTIRENO CON POLIPROPILENO ISOTÁCTICO.

G. GALLEGO FERRER^(*), M. SALMERÓN SÁNCHEZ^(*), E. VERDÚ SÁNCHEZ^(●), F. ROMERO COLOMER^(▲), J. L. GÓMEZ RIBELLES^(*).

^(*) Departamento de Termodinámica Aplicada y ^(▲) Departamento de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia, P. O. Box 22012, E-46071 Valencia, España.

^(●) INESCOP, Polígono Industrial Campo Alto 03600 Elda (Alicante), España.

RESUMEN

Se ha estudiado distintas mezclas de copolímeros tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) y polipropileno isotáctico (i-PP) con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del copolímero SBS puro. La morfología de las mezclas se ha analizado en el microscopio electrónico de transmisión (TEM). Se trata de una mezcla inmiscible que presenta separación de fases. La espectroscopía dinámico-mecánica de las mezclas revela el efecto de refuerzo del i-PP en las mezclas donde el SBS actúa como matriz. El espectro de relajación dinámico-mecánico ha sido analizado con la ayuda del modelo de bloques de Takayanagi. Finalmente se ha estudiado los picos de fusión y cristalización del i-PP en cada una de las mezclas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

RÉSUMÉ

On étudie dans ce travail différents mélanges de copolymères tribloc estyrène-butadiène-estyrène (SBS) avec le polypropylène isotactique (i-PP), au but d'améliorer les propriétés du SBS pure. La morphologie des mélanges a été examinée avec le microscope électronique de transmission (TEM). Il s'agit de mélanges incompatibles qui ont séparation de phases. La spectroscopie mécano-dynamique montre l'effet de renforcement du i-PP dans les mélanges où le SBS agit comme matrice. Le spectre de relaxation a été analysée à l'aide du modèle de blocs de Takayanagi. On étudie finalement la fusion et cristallisation du i-PP dans chaque mélange avec la calorimétrie différentielle de balayage (DSC).

1. INTRODUCCIÓN

El SBS se comporta como un elastómero cuando el contenido en polibutadieno (PB) es suficientemente alto como para constituir una fase continua en la que se dispersan los agregados formados por los bloques de PS del copolímero. Estos agregados de PS actúan como puntos de entrecruzamiento que impiden la fluencia del material a temperaturas por encima de la temperatura de transición vítrea del PB. De esta forma el módulo de Young del material presenta una caída en la transición vítrea del PB, alrededor de -80°C para situarse en valores característicos del elastómero que se mantienen independientes de la temperatura en un ancho intervalo que llega hasta la transición vítrea de los bloques de PS, alrededor de 60°C . A temperaturas superiores el material fluye y por lo tanto puede procesarse por inyección

como un termoplástico, con gran aplicación industrial. Uno de los problemas que presenta este copolímero es su restringido intervalo de temperaturas de uso, puesto que una vez superada la transición vítrea de los bloques de PS el material pasa a fluencia y se produce una rápida pérdida de las propiedades mecánicas.

El objetivo de este trabajo consiste en mejorar las propiedades mecánicas del SBS a altas temperaturas, y así ampliar el intervalo de temperaturas de su uso, mediante la mezcla con un polímero semicristalino, el polipropileno isotáctico (i-PP). Se estudia además el comportamiento mecánico de sistemas heterogéneos con matriz rígida o blanda y fase dispersa blanda o rígida, respectivamente, que son los casos en los que pueden encontrarse estas mezclas según la proporción de cada componente.

2. EXPERIMENTAL

Se ha empleado el copolímero tribloque (Calprene 416) de estireno-butadieno-estireno (SBS) con pesos moleculares 27300(S)-127400(B)-27300(S). Tanto el material como la caracterización fueron suministrados por Repsol Química (España). El polipropileno isotáctico (i-PP) utilizado es el Appryl 3020 BN, con un grado de cristalinidad del 49%.

Las mezclas fueron preparadas en una extrusora de doble husillo cónico Haake Rheomex CTW 100, el perfil de temperaturas en las distintas zonas de la extrusora fue 170/190/190/180 °C, donde la última temperatura corresponde a la temperatura en la boquilla.

Se examinó la morfología de las muestras en un microscopio electrónico de transmisión, TEM, Hitachi H800, previamente se cortaron en un ultramicrotomo criogénico Riechert-Jung FC 4E y fueron tintadas con tetraóxido de osmio (OsO_4) durante 8 horas.

La espectroscopía dinámico-mecánica se realizó en un analizador termomecánico Seiko DMS 210, a una frecuencia de 1 Hz y una velocidad de calentamiento de 2 K min^{-1} .

La calorimetría se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido, DSC, Perkin-Elmer Pyris. Previamente a los barridos de medida las muestras se mantuvieron a 200°C durante 2 min. para eliminar el efecto de su historia térmica. Tanto los barridos de calentamiento como los de enfriamiento se realizaron a 10°C min^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Las mezclas preparadas presentan separación de fases como se observa en las micrografías del TEM de la Figura 1. Las regiones que aparecen en negro corresponden a la fase de SBS, las regiones en blanco corresponden al i-PP. A mayores aumentos se ha podido observar en las mezclas que las regiones en negro presentan la estructura típica del SBS, es decir, pequeños dominios de PB tintados con OsO_4 en cuyo interior se encuentran los dominios de PS en blanco. En las muestras con contenidos de SBS superiores al 60% el SBS forma la matriz y en ella se ven las inclusiones de i-PP, cuyo tamaño aumenta y su forma se diversifica conforme aumenta la proporción de i-PP (Figuras 1a, 1b). La muestra con un 60% de SBS (Figura 1c) forma una estructura de fases que podría ser cocontinua. En la muestra con un 40% de SBS (Figura 1d) el i-PP forma la matriz, los dominios de SBS se hacen más pequeños y esféricos conforme disminuye su proporción en la muestra (Figuras 1e, 1f).

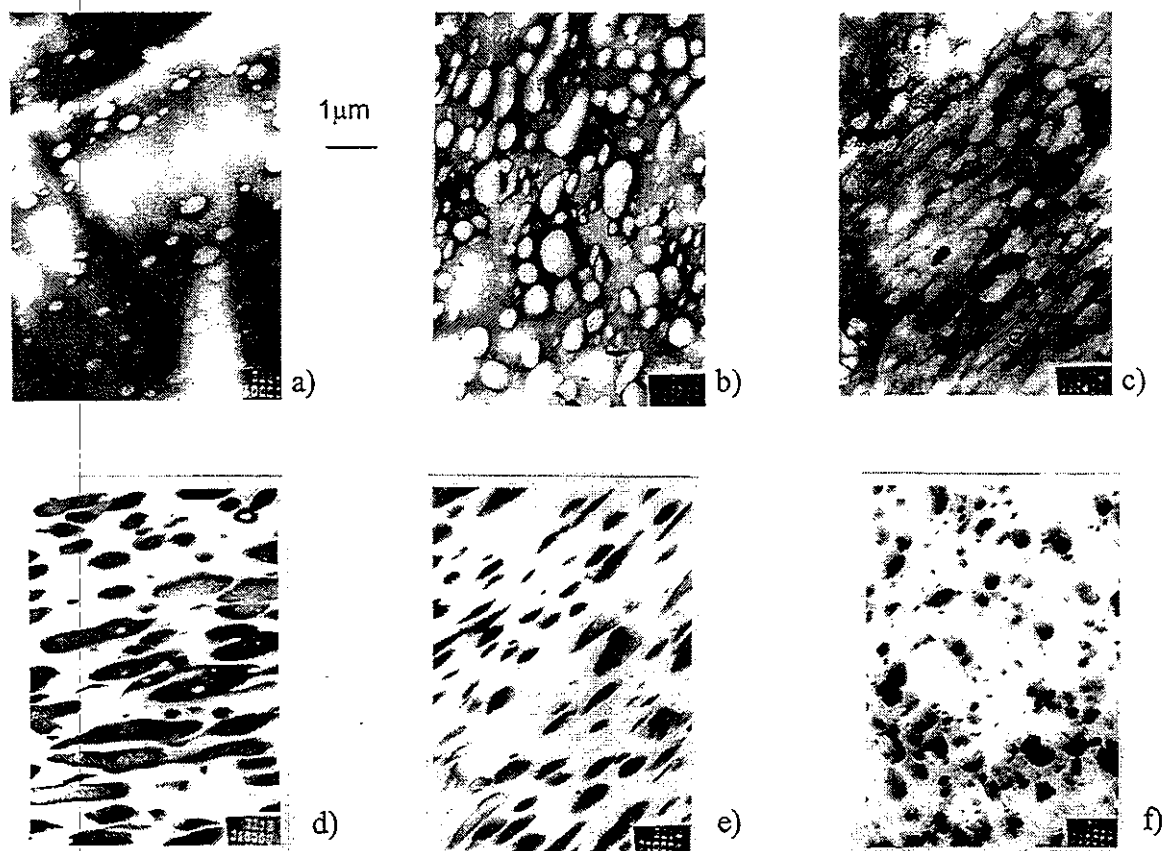


Figura 1. Micrografías electrónicas de transmisión de las mezclas de SBS / i-PP: a) 90 / 10, b) 75 / 25, c) 60 / 40, d) 40 / 60, e) 25 / 75, f) 10 / 90.

La Figura 2 muestra el espectro de relajación dinámico-mecánico de las muestras puras y las mezclas de diferente composición. El espectro del SBS puro muestra tres máximos; los picos δ a -80°C y α a 85°C corresponden a los procesos de relajación asociados a la transición vítrea de los bloques de PB y PS respectivamente. Se produce un pico a 120°C (se observa mejor en los espectros de las mezclas) que puede ser debido a la presencia PS puro mezclado con el copolímero, que aparece como resultado de la reacción de síntesis del proceso industrial, el pico corresponde a su transición vítrea. La transición vítrea de los bloques de PS del SBS se produce a una temperatura inferior a la del PS puro. El pico γ a 15°C del espectro de relajación del i-PP corresponde a la transición vítrea de su parte amorfa y el pico β a 85°C se atribuye a movimientos cristalinos. Por encima de 160°C la fusión de las cristalitas produce un aumento continuado de $\tan \delta$ y una disminución del módulo de almacenamiento.

El espectro de relajación de las mezclas es una composición de los espectros de los componentes puros. La intensidad del pico δ disminuye conforme aumenta el contenido de i-PP, no se observa un desplazamiento significativo de la temperatura del máximo. La intensidad del pico γ aumenta a medida que aumenta el porcentaje de i-PP. Se observa la inversión de fases en el comportamiento dinámico-mecánico de las mezclas: cuando el i-PP actúa como matriz, no aparecen los picos de relajación del PS, y el comportamiento de $\tan \delta$ es prácticamente el mismo que el del i-PP puro; cuando el SBS actúa como matriz el pico β queda oculto por el α , cuya intensidad aumenta con la proporción de SBS. El módulo de

almacenamiento normalizado de las mezclas es más alto que el del SBS puro, no sólo en el intervalo de temperaturas entre las relajaciones δ y γ sino también por encima de la transición vítrea del i-PP. Este efecto de refuerzo es debido a la fase cristalina del i-PP y se mantiene efectivo hasta la fusión de las cristalitas que se produce a 160°C.

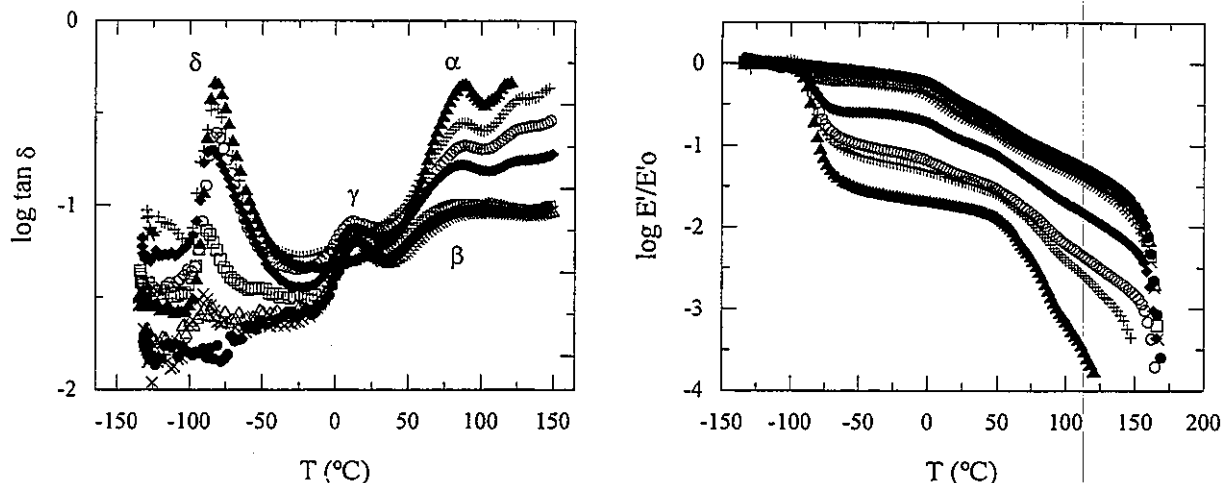


Figura 2. Espectros de relajación mecánica (1 Hz) para las mezclas de SBS / i-PP: 100 / 0 (▲), 90 / 10 (+), 75 / 25 (○), 60 / 40 (◆), 40 / 60 (□), 25 / 75 (×), 10 / 90 (Δ), 0 / 100 (●). El módulo de almacenamiento se representa normalizado a su valor a -120°C (E'_{-120}) para corregir imprecisiones en la geometría de las muestras

El comportamiento dinámico-mecánico de sistemas heterogéneos depende de diversos factores tales como composición, morfología de fases, adhesión entre fases (en general, propiedades de las intercaras), propiedades individuales de los componentes y formación de interfases. La mejor forma de analizar este comportamiento complejo es comparándolo con la predicción de un modelo simple que relacione las propiedades de las mezclas con las de los componentes individuales de un modo conocido. El modelo de bloques de Takayanagi [1] se ha utilizado para analizar el comportamiento dinámico-mecánico de mezclas de SBS con EVAc [2], [3] y con s-PB [4]. Su aplicación para el análisis de mezclas bifásicas ha sido explicado anteriormente [2], [3], [4]. En el presente trabajo se ha comparado los espectros dinámico-mecánicos de las mezclas de SBS y i-PP con los que predice un modelo bifásico de tres bloques en el que dos bloques en serie representan la fase continua, mientras que un bloque en paralelo representa la fase dispersa, como se muestra en el esquema incluido en la Figura 3.

El modelo toma como datos de partida los espectros de relajación de los componentes puros y la fracción en volumen de la fase dispersa ϕ calculada a partir de la fracción másica utilizando como valores de densidad 0.9054 y 0.9445 g / cm³ para el i-PP y el SBS respectivamente. El único parámetro ajustable es la fracción en volumen de la matriz que se comporta mecánicamente en serie: λ . El criterio para realizar el ajuste ha sido que el modelo reproduzca bien el comportamiento del módulo de almacenamiento de las mezclas. Para contenidos de i-PP menores que 60% se ha considerado que el SBS actúa como matriz, mientras que para contenidos de i-PP iguales o mayores que 60 % el SBS forma la fase dispersa, en coherencia con los resultados obtenidos por TEM. No se ha tenido en cuenta para el ajuste la zona por encima de la transición vítrea del i-PP, puesto que los valores del módulo, en este caso, son muy pequeños.

En la figura 3 se muestra cómo el espectro que predice el modelo se ajusta perfectamente a los resultados experimentales cuando el i-PP actúa como matriz (el valor de λ fue 0.3 en las tres composiciones que se encuentran en este caso). Por el contrario cuando el SBS es la matriz del compuesto, la relajación principal de los bloques de PB se reproduce adecuadamente, pero a temperaturas superiores los valores de la tangente de pérdidas que predice el modelo son inferiores a los experimentales. Ello es debido a que en el intervalo de temperaturas en el que la matriz ha pasado su transición vítrea y está en estado de goma y las inclusiones se encuentran aún en estado vítreo la falta de adherencia perfecta entre las fases da lugar a movimientos relativos en la intercara de éstas, lo que supone un mecanismo de fricción y la consiguiente disipación adicional de energía, no tenida en cuenta por los cálculos del modelo, en el que la adherencia se considera siempre perfecta y el movimiento relativo de las fases inexistente. Este tipo de efecto no se produce cuando la matriz es rígida y el relleno está en estado de goma, cuando el i-PP actúa como matriz.

Es destacable que en todos los casos el modelo reproduce con precisión la posición de los máximos de las relajaciones principales, lo que demuestra que los desplazamientos de los picos en las mezclas respecto de los componentes puros pueden explicarse sin recurrir a la formación de interfases o cambios de movilidad del material próximo a la intercara.

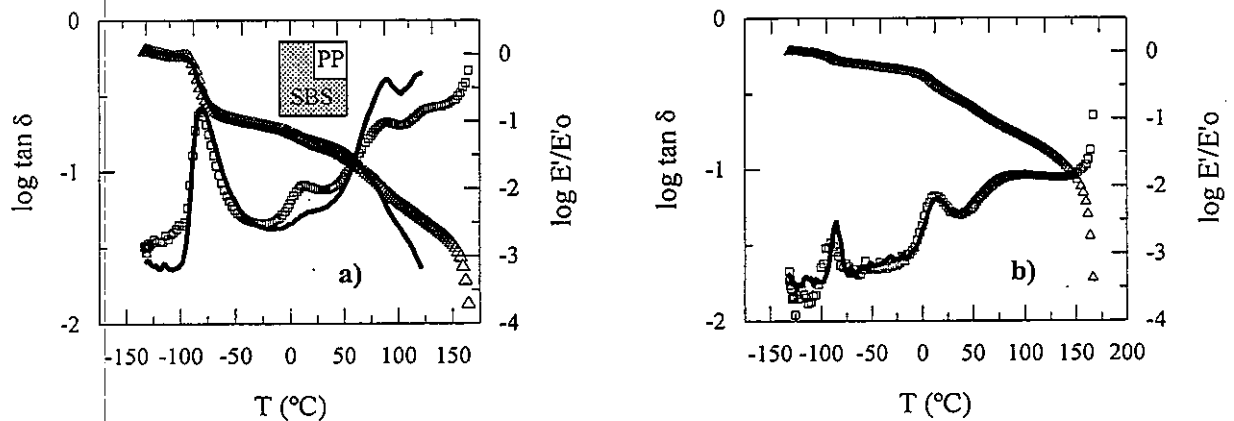


Figura 3. Espectros de temperatura de $\log \tan \delta$ y $\log E' / E'_{0}$ a 1 Hz para las mezclas de SBS / i-PP, (\square) datos experimentales de $\log \tan \delta$, (Δ) datos experimentales de $\log E' / E'_{0}$, (línea continua) cálculos del modelo: a) composición 75 / 25 con SBS matriz ($\lambda=0.3$), b) composición 25 / 75 con i-PP matriz ($\lambda=0.3$)

Los termogramas de cristalización y fusión del i-PP en cada una de las mezclas se representan en la Figura 4. No se observa la transición vítrea de los bloques de PS debido al contenido tan pequeño de PS que hay en el SBS. A medida que disminuye el contenido de i-PP en las mezclas la cristalización (Figura 4I) empieza a temperaturas inferiores y cuando el i-PP forma la matriz el pico de cristalización no se desplaza y se produce a una temperatura de 115.5°C (Figura 4I, curvas a, b, c, d); sin embargo cuando este componente forma la fase dispersa el pico de cristalización se va desplazando a temperaturas inferiores conforme disminuye su contenido (Figura 4I, curvas e, f, g). Este efecto puede ser debido a la formación de cristalitas de tamaños cada vez más pequeños cuando el i-PP está en fase dispersa, y que, por tanto, se forman a temperaturas inferiores. La mezcla con un 40% de i-PP presenta un doble pico de cristalización. Según los resultados de TEM, la morfología de esta mezcla es una estructura cocontinua y es posible que en ella se formen cristalitas de distintos tamaños que den lugar a

un doble pico de cristalización. La temperatura del pico de fusión de las mezclas (Figura 4II) no se modifica con el contenido de i-PP, pero la temperatura a la que comienza la fusión aumenta con la proporción de i-PP debido a que las cristalitas de tamaños superiores empiezan a fundir a temperaturas más altas.

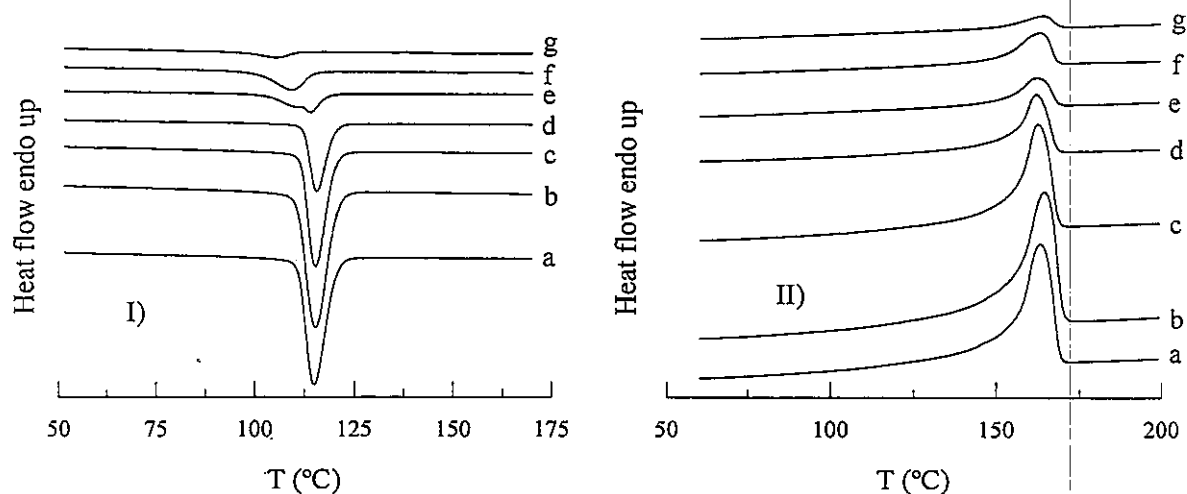


Figura 4. Termogramas DSC de enfriamiento (I) y calentamiento (II) de las mezclas de SBS / i-PP: a 0 / 100, b 10 / 90, c 25 / 75, d 40 / 60, e 60 / 40, f 25 / 75, g 10 / 90.

4. CONCLUSIONES

La morfología y propiedades de la mezcla SBS/i-PP son características de un sistema que presenta separación de fases con muy poca interacción interfacial. Los desplazamientos detectados en los picos de relajación dinámico-mecánica y en los procesos de cristalización y fusión de la fase de i-PP pueden explicarse en función de la heterogeneidad del material sin que demuestren la formación de interfases o de interacciones interfaciales.

5. REFERENCIAS

- [1] M. Takayanagi, *Mem. Fac. Eng. Kyushu Univ.* XXIII(1), 41-96 (1963).
- [2] J. I. Torregrosa López, M. J. Escoto Palacios, M. A. Martínez Sánchez, E. Verdú Sánchez, J. L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, J. M. Meseguer Dueñas, F. Romero Colomer, *Plastics, Rubber and Comp. Proc & Appl.*, 25, 427 (1996).
- [3] J. I. Torregrosa López, M. J. Escoto Palacios, E. Verdú Sánchez, M. A. Martínez Sánchez, J. L. Gómez Ribelles, *Plastics, Rubber and Comp. Proc & App.*, 26, 377 (1997).
- [4] E. Verdú Sánchez, J. L. Gómez Ribelles, M. Monleón Pradas, B. Rodríguez Figueroa, F. Romero Colomer, *enviado a J. Appl. Polym. Sci.*

RHEOLOGY AND MICROSTRUCTURE OF FOOD EMULSIONS

J. M. Madiedo and C. Gallegos

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Huelva. 28219 La Rábida, Spain.

RESUMEN

En este trabajo se ha estudiado el comportamiento reológico de emulsiones alimentarias de aceite en agua estabilizadas por distintos tipos de proteínas. A partir de los valores experimentales de los módulos dinámicos se ha calculado el espectro continuo de relajación, el cual muestra una región de transición y una zona plateau. La función de amortiguación determinada a partir del módulo de relajación ha permitido, junto con el espectro de relajación, predecir la respuesta del material en condiciones de cizalla estacionaria mediante la aplicación del modelo de Wagner. Por otra parte, el estudio de la evolución de la microestructura de estos sistemas con la cizalla permite explicar el comportamiento observado en ensayos de flujo estacionario, así como la falta de concordancia entre los resultados experimentales y los predichos a partir de la modelización viscoelástica no lineal.

ABSTRACT

The rheological behaviour of food oil-in-water emulsions stabilised by different proteins has been studied. The continuous relaxation spectrum has been calculated from the experimental values of the dynamic moduli. This spectrum exhibits a transition and a plateau region. The damping function determined from the relaxation modulus has allowed, together with the relaxation spectrum, to predict the material response under steady state shear conditions. On the other hand, the study of the evolution of the microstructure of these systems with shear allows to explain the behaviour observed in flow tests and the lack of concordance between experimental and predicted results from the non-linear viscoelasticity modelling.

1. INTRODUCTION

Several attempts have been made to model the transient and steady state flow behaviour of oil-in-water emulsions by means of non-linear viscoelasticity models. Thus, Mackley et al (1994) used the Wagner model and a discrete relaxation spectrum to predict the flow behaviour of a variety of materials. Application of the same technique to commercial mayonnaise was however without success. Other authors (Gallegos et al. 1992, Franco et al. 1995) applied a modified Wagner model (where the Wagner damping function was changed by the Soskey-Winter one) to fit the transient flow behaviour of commercial and model food emulsions, getting relatively good results for low shear rates, although absolute values were hardly predictable. No precise explanations were made on the reasons for the generalised failure of the above mentioned model.

It is a reasonable assumption that the flow behaviour of flocculated oil-in-water emulsions must correlate with the evolution of the microstructure with shear. The aim of this work is based on the assumption that shear-induced microstructure modifications followed using

optical devices may explain the steady-state flow behaviour of flocculated emulsions and clarify the lack of concordance between experimental and predicted values.

2. RHEOLOGICAL MODELLING

The Wagner model derives from the KBKZ model. Considering only the "12" component of the stress tensor and time-strain separability, the Wagner model yields:

$$\tau(t) = -\int_{-\infty}^t \frac{dG(t-t')}{dt'} h(\gamma) \dot{\gamma}(t, t') dt' \quad (1)$$

$G(t-t')$ is the linear relaxation modulus and $h(\gamma)$ is the damping function:

$$h(\gamma) = e^{-k|\dot{\gamma}(t, t')|} \quad (2)$$

where the damping factor, k , is an empirical parameter which quantifies the level of non-linearity in the material. This function can be calculated from the ratio between the non-linear relaxation modulus, $G(\gamma, t-t')$, and the linear relaxation modulus, $G(t-t')$:

$$h(\gamma) = \frac{G(\gamma, t-t')}{G(t-t')} \quad (3)$$

The relaxation modulus can be related to the continuous linear relaxation spectrum by the equation

$$G(t-t') = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-(t-t')/\lambda} d \ln \lambda \quad (4)$$

Substituting this into equation (1), the Wagner model gives:

$$\tau(t) = -\int_{-\infty}^t \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-(t-t')/\lambda} (t, t') d \ln \lambda dt' \quad (5)$$

and the apparent viscosity can be calculated from the following integral equation:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\lambda H(\lambda)}{(1+k\lambda\dot{\gamma})^2} d \ln \lambda \quad (6)$$

In order to obtain the continuous spectrum for each emulsion tested, the Tikhonov regularisation method was used (Groetsch, 1984; Madiedo, 1996; Honerkamp et al., 1993).

3. EXPERIMENTAL

Two oil-in-water food emulsions stabilised by different proteins have been studied. Thus, an emulsion containing 60% (w/w) sunflower oil and 4 % vegetable protein was tested. Besides, a commercial mayonnaise stabilised by egg yolk was also used.

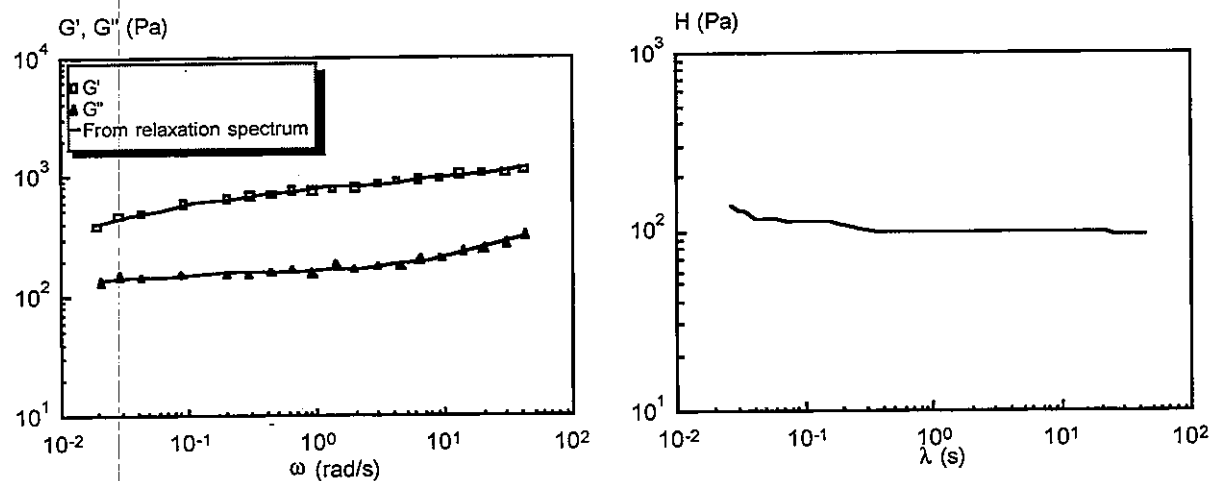
The rheological characterisation of the emulsions was carried out on a RDSII dynamic spectrometer (Rheometric Scientific, UK). Dynamic tests were performed within the linear viscoelasticity range. Relaxation tests were also performed under linear and non-linear conditions. On the other hand, the steady-state flow behaviour of the emulsions was also tested.

In addition to the rheological characterisation, experimental observations of the effects of shear rate on the microstructure of these emulsions were also performed on a Linkam shearing cell (Linkam Scientific Instruments, UK).

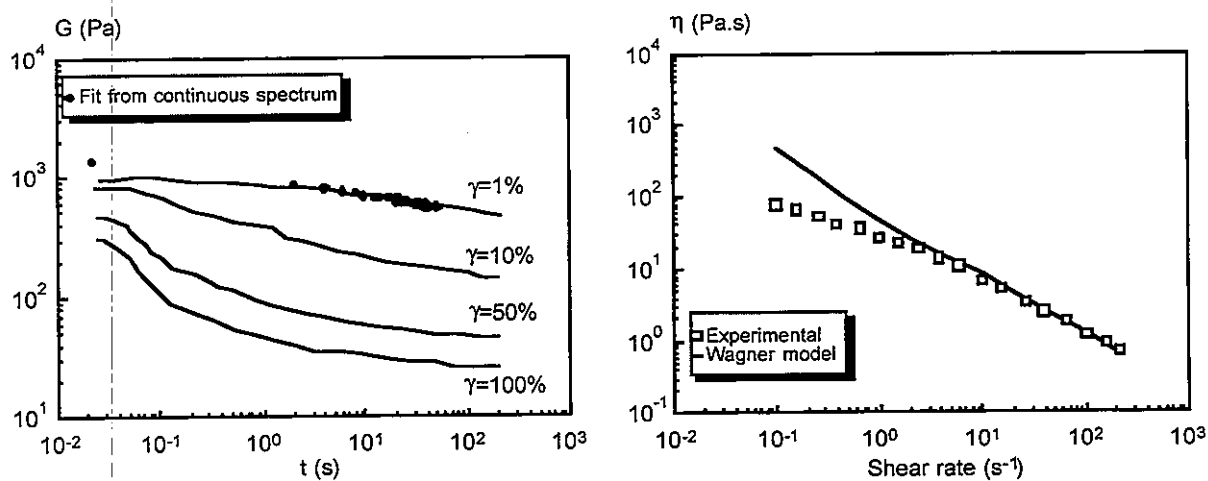
4. RESULTS AND DISCUSSION

4.1 Protein stabilised emulsion

The rheological data of the vegetable protein stabilised emulsion are shown in figure 1. It was found that the response of this material was linear within a very limited strain range (<1%). The experimental values of the dynamic moduli obtained by performing a frequency sweep within this linear region (0.4 % strain) are shown in figure 1A. This figure also shows the recalculated values of these functions from the relaxation spectrum. The dependence of these moduli with frequency is typical of flocculated emulsions: G' values are higher than G'' values within the whole experimental frequency range. The relaxation spectrum (figure 1B) shows a transition and a plateau region.



A. Experimental and calculated values of the dynamic moduli from the relaxation spectrum. B. Continuous relaxation spectrum.



C. Relaxation modulus D. Experimental and predicted flow curves.

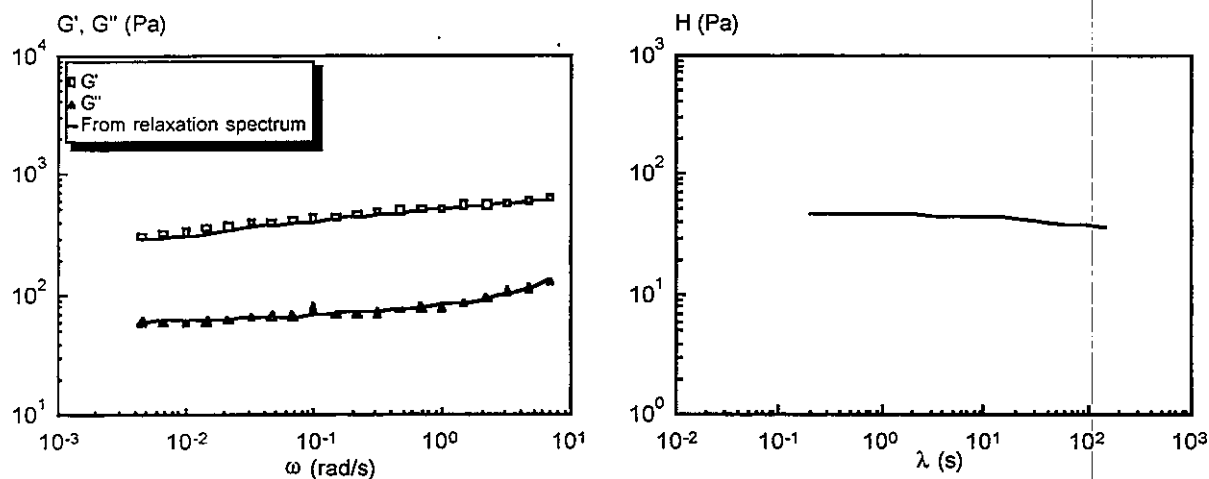
Figure 1. Rheological data for the vegetable protein stabilised emulsion.

Figure 1C shows the experimental values of the relaxation modulus at different strains. These data have been used to calculate the damping factor k in order to predict the response of the material under steady state conditions. For this factor, a value $k=2.2$ was found.

The experimental and predicted flow curve from the Wagner model and the continuous relaxation spectrum are shown in figure 1D. It can be noticed that this model gives a good estimation of the viscosity values within two decades of shear rate. The overestimation of the apparent viscosity at low shear rates can be explained by the existence of wall slip effects in the sensor system used (Barnes 1995). This was confirmed by means of experimental observations of the microstructure of the emulsion at different shear rates. Thus, at low shear rates ($<10 \text{ s}^{-1}$) the sample was observed to slip. Besides, it was confirmed that modifications in the droplet size distribution occurred only at high shear rates ($>1000 \text{ s}^{-1}$).

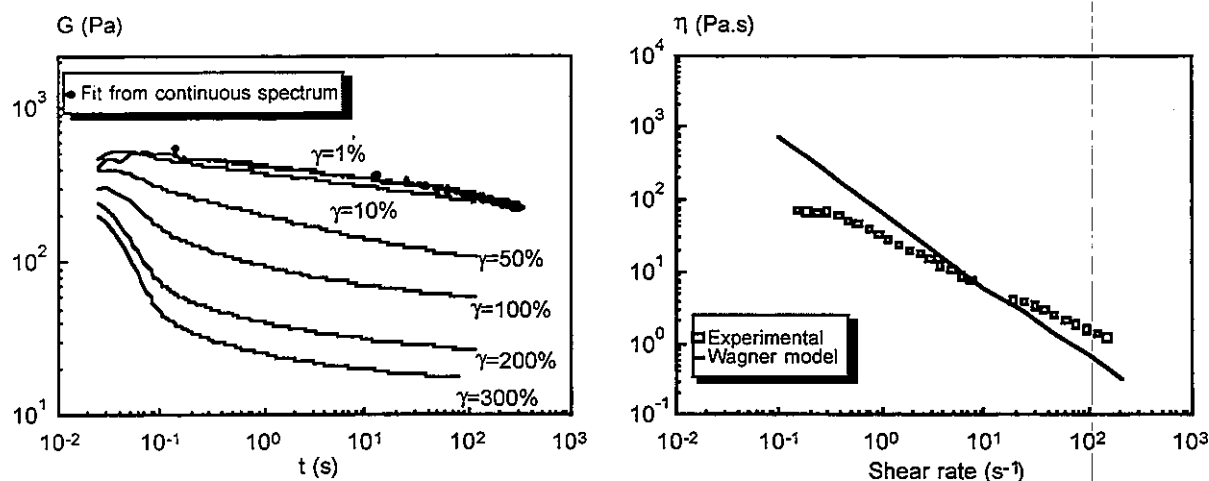
4.2 Commercial mayonnaise

The rheological data obtained for the commercial mayonnaise are shown in figure 2. In general, the results are similar to the ones obtained for the protein stabilised emulsion. Thus, the linear viscoelasticity region was also limited to strains of about 1 %. The frequency sweep performed within this region (figure 2B) shows again a predominantly elastic behaviour.



A. Experimental and calculated values of the dynamic moduli from the relaxation spectrum.

B. Continuous relaxation spectrum.



C. Relaxation modulus

D. Experimental and predicted flow curves.

Figure 2. Rheological data for the commercial mayonnaise.

Figure 2C shows the continuous relaxation spectrum calculated from the experimental values of the dynamic moduli. The recalculated values of these functions are shown in figure 2A.

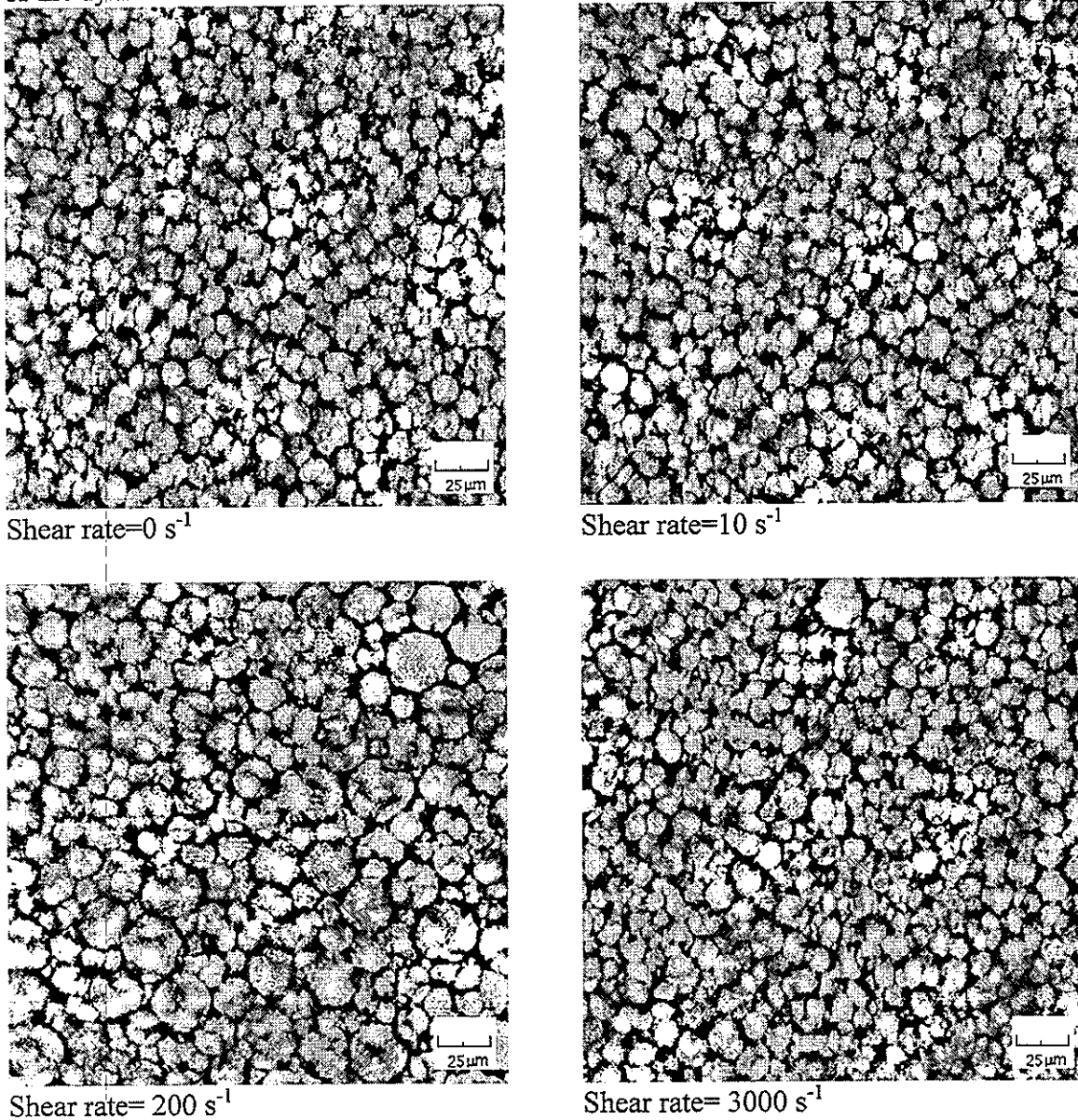


Figure 3. Evolution of the microstructure of the commercial mayonnaise with shear rate.

Stress relaxation tests show that the microstructure of this emulsion is more resistant to the destruction of the tridimensional network formed by the extensive flocculation of oil droplets (figure 2C). This is due, among other factors, to a higher oil content. So, the value of the damping factor is significantly lower for the commercial mayonnaise ($k=0.75$).

In figure 2D both, the experimental and the predicted flow curve calculated from the Wagner model, are compared for the commercial mayonnaise. As can be noticed, the concordance between these curves is quite poor within the whole experimental shear rate range, with an overestimation of viscosity at low shear rates.

These results can be explained by means of the optical observations performed on mayonnaise samples submitted to increasing shear rates. Thus, at low shear rates the samples were seen to slip, which explains why experimental viscosity values are lower than predicted ones. At shear rates between 100 and 300 s⁻¹, oil droplets were observed to coalesce (figure 3). An increase in shear rates gave rise again to a decrease in droplet size, with a droplet size distribution similar to the corresponding to non-sheared samples. So, this seems to indicate that shear induced processes other than oil droplets flocculation limit the applicability of the Wagner model.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank Acciones Integradas, a British Council/Spanish joint collaborative fund for providing some financial support for this work.

6. REFERENCES

- Barnes, H.A. 1995 *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 56, 221.
- Franco, J.M., Guerrero, A., Gallegos, C. 1995 *Rheol. Acta* 34, 513.
- Gallegos, C., Berjano, M., Choplin, L. 1992 *J. Rheol.* 36, 465.
- Groetsch, C.W. 1984. *The Theory of Tikhonov Regularisation for Fredholm Equations of the First Kind.* Pitman, London.
- Honerkamp, J., Weese, J. 1993 *Rheol. Acta* 32, 65.
- Mackley, M.R., Marshall, R.T.J., Smeulders, J.B.A., Zhao, F.D. 1994 *Chem. Eng. Sci.* 49, 2251.
- Madiedo, J.M. 1996. *Caracterización reológica de emulsiones mediante espectros de relajación y retardación.* Ph.D. Thesis, University of Seville, Spain.

PROPRIETES MECANIQUES DE SOLUTIONS MODELES CONGELEES

GENEVIEVE BLOND*, DOMINIQUE CHAMPION ET MARTINE LE MESTE
Physico Chimie et Propriétés Sensorielles des Aliments
ENSBANA 21000 Dijon

RESUME

L'analyse thermomécanique dynamique apporte des informations complémentaires à celles obtenues précédemment par analyse enthalpique différentielle sur des solutions congelées de polydextrose. Elle permet de plus, d'observer que l'addition de macromolécules, même à de très faibles concentrations, provoque une forte augmentation de rigidité du milieu au dessus de la température de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée. Par contre la gélification de la solution provoque l'effet inverse.

RESUMEN

El análisis termomecánico-dinámico aporta información complementaria a la obtenida anteriormente mediante el análisis entálpico diferencial en soluciones congeladas de polidextrosa. Esto permite observar, además, que la adición de macromoléculas, incluso a bajas concentraciones, provoca un fuerte aumento de la rigidez del medio, localizándose por arriba de la temperatura de transición vítrea de la fase concentrada por congelación. Por el contrario, la gelificación de la solución provoca el efecto opuesto.

INTRODUCTION

La congélation est un procédé qui permet d'obtenir une conservation de longue durée des produits alimentaires ou biologiques; mais leur durée de vie dépend de leur composition et de la température de stockage.

Dans les conditions habituelles et légales de stockage (-18°C), seulement une partie de l'eau est transformée en glace. Les cristaux de glace sont dispersés dans une phase cryo-concentrée dont le niveau de concentration dépend de la température mais aussi de la composition. Cette phase plus ou moins complexe peut être sous forme liquide ou solide amorphe; dans ce dernier cas la transition liquide-solide dite transition vitreuse s'effectue à une température nommée habituellement T_g' [1]. Cette température est généralement présentée comme une limite de stabilité puisque, pour les températures de stockage inférieures à T_g' , la phase cryo-concentrée est un verre; cet état vitreux confère au produit une stabilité à long terme. Pour des températures de stockage supérieures à T_g' la phase cryo-concentrée est dans un état liquide sous-refroidi ou caoutchoutique selon la composition du produit. Les évolutions physico-chimiques contrôlées par la diffusion sont fortement accélérées selon généralement une cinétique WLF [2].

Levine et Slade[1] avaient proposé de contrôler la valeur de T_g' des produits en modifiant leur composition pour assurer une meilleure stabilité. Certes, l'influence de la composition sur les propriétés des produits congelés est bien démontrée; cependant il n'y a pas encore de réponse précise à la question de savoir si la fraction non congelée doit être un verre ou non, c'est-à-dire

si une recette optimisée doit élever la température de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée ou seulement augmenter la viscosité de cette phase.

L'addition de polysaccharides est la principale proposition faite à l'échelle industrielle pour optimiser la stabilité des produits congelés. L'influence de ces polymères sur le ralentissement de la croissance des cristaux de glace au cours de la congélation comme du stockage est bien connue[3]. Leur effet positif, par exemple, a été largement démontré sur la stabilité des crèmes glacées. Cette addition, qui est obligatoirement limitée à cause de l'impact sur les propriétés sensorielles du produit, n'affecte pas la valeur de T_g' .

La question posée était donc de savoir comment les macromolécules améliorent la stabilité aux températures supérieure à T_g' et surtout comment ils limitent les effets délétères des fluctuations de température sur la texture des produits; la croissance des cristaux de glace au cours du stockage étant la première cause de perte de qualité des produits comme les crèmes glacées, les légumes ou la viande.

De premières mesures avec des solutions de saccharose avaient montré que la rigidité comme la viscosité du milieu cryo-concentré était fortement augmentée par l'addition de polysaccharides juste au dessus de la zone de transition vitreuse [4]. L'objectif des expérimentations suivantes était de vérifier si les mêmes observations pouvaient être faites avec d'autres substrats et envisager l'analyse de l'influence des cristaux de glace sur les propriétés mesurées.

MATERIELS ET METHODES

Les différentes solutions étudiées sont soit des solutions à 50% de matière sèche composées de polydextrose Litesse III® (Xyrofin), soit de 48% de Litesse + 2% de pectine faiblement méthylée (325 NH 25, SBI). La gélification de la solution de pectine est réalisée avec CaCl_2 (0,2mM).

De plus des mesures ont été réalisées avec un miel liquide + des particules solides : billes de verre de diamètre (30 μm Malvern) ou cellulose microcristalline (50 μm) pour simuler les cristaux de glace.

Analyse Calorimétrique Différentielle (AED)

Un microcalorimètre Perkin-Elmer DSC-7 équipé de l'accessoire basse température est utilisé pour mesurer la température de transition vitreuse et de fusion des différents milieux. Les cinétiques de refroidissement et de chauffage ont été fixées à 10°C/min. Le milieu de l'incrément de chaleur spécifique est considéré comme la température de transition vitreuse ($T_{g\text{mid-point}}$).

Analyse ThermoMécanique Dynamique (ATMD)

Les analyses thermomécaniques dynamiques sont réalisées avec le viscosimètre Métravib (Ecully); les tests mécaniques sont effectués en cisaillement annulaire en raison de la plage de rigidité explorée depuis le produit congelé solide jusqu'à la solution visqueuse. Les modules de conservation G' et de perte G'' , ainsi que l'angle de perte δ , sont mesurés, au cours du réchauffement, en mode stabilisé, à plusieurs fréquences (5 à 40 Hz). La température de transition vitreuse est assimilée à celle de la relaxation α et repérée au maximum de G'' .

RESULTATS ET DISCUSSION

Propriétés mécaniques des solutions congelées - à 50% de polydextrose

L'analyse thermomécanique au cours du réchauffement des solutions à 50% en matière sèche, congelées en place, montre une diminution du module de conservation G' en deux étapes : la première correspond à la zone de transition vitreuse de la phase cryo-concentrée, la seconde à

la fusion de la glace. Simultanément le module de perte G'' présente un maximum puis une décroissance elle aussi en deux étapes (fig 1), la dilution du milieu due à la fusion de la glace induit une diminution importante aussi bien de la rigidité que de la viscosité, qui se rajoute à celle liée à l'élévation de température. $\tan \delta = G'' / G'$ présente une faible variation; pour une détermination plus précise de la température de début de mobilité, le paramètre de déphasage δ est plus sensible [5].

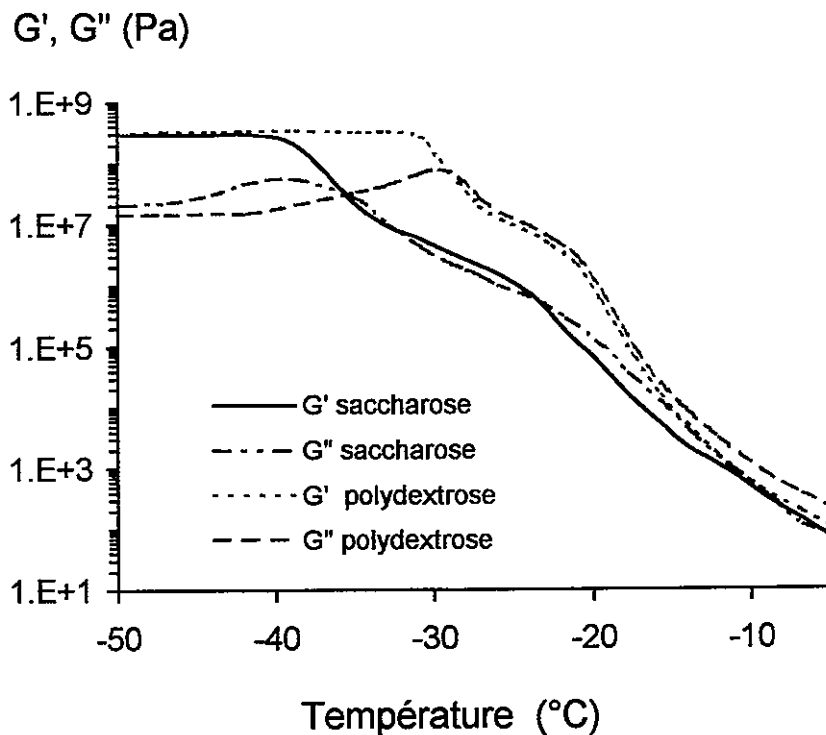


Fig1: Evolution des modules de conservation (G') et de perte (G'') avec la température pour les solutions congelées à 50% de matière sèche (5Hz)

La figure 1 montre la similitude des comportements rhéologiques de la solution de polydextrose congelée et de celle de saccharose à même concentration. On observe cependant un décalage des températures des transitions, le maximum de G'' est de -40°C pour la solution de saccharose et de -27°C pour celle de Litesse.

Les analyses calorimétriques faites au réchauffement sur les mêmes mélanges préalablement congelés présentent les mêmes décalages des températures de transition vitreuse et de fin de fusion; ils correspondent à la différence des masses molaires des solutés (saccharose = 342, Litesse ~ 2000)

- à 48% de polydextrose + 2% de pectine

L'analyse calorimétrique montre que l'addition de 2% de pectine gélifiée ou non ne modifie pas le comportement thermique d'une solution à 48% de polydextrose, il n'y a pas d'élévation de la température de transition vitreuse T_g' ; la même observation avait été faite avec des mélanges saccharose + polymères aux mêmes concentrations [4].

Par contre, les rhéogrammes présentent des modifications sensibles par rapport à celui obtenu avec la seule solution de Litesse; le maximum de G'' est à la même température; mais au début de la fusion de la glace (épaulement sur G'). Des évolutions différentes sont observées pour les milieux gélifiés et non gélifiés. Pour le mélange non gélifié on observe une stabilisation plus

importante de G' après la transition vitreuse donc une augmentation du plateau caoutchoutique, G'' reste lui aussi plus élevé.

Par contre si le système est gélifié par l'addition de CaCl_2 , l'effet inverse est obtenu. La rigidité du milieu, comme sa viscosité, apparaissent même inférieures à celles obtenues avec la solution de polydextrose (fig 2).

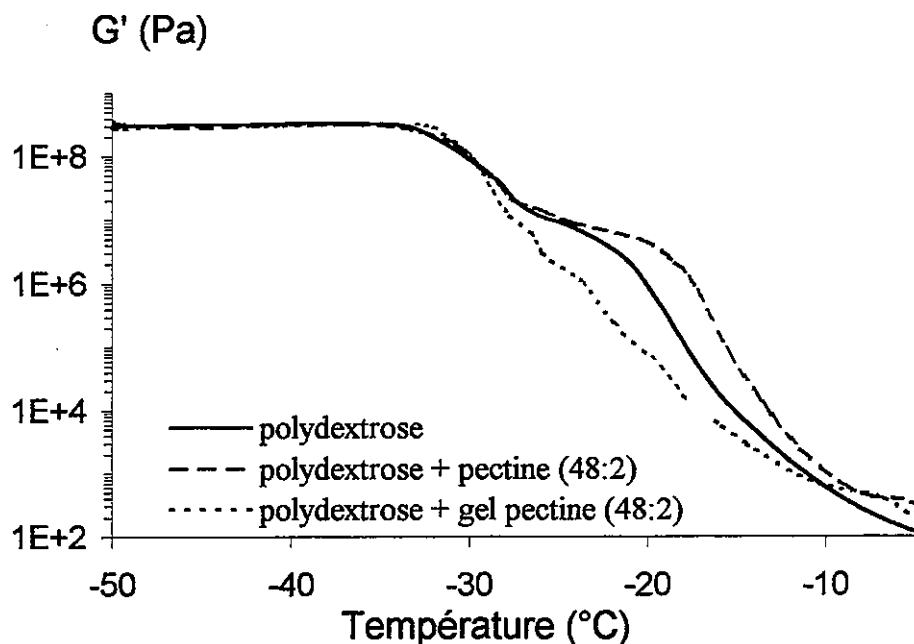


Fig 2 : Comparaison des modules de conservation pour les solutions de polydextrose (50%), polydextrose + pectine (48/2) et le gel polydextrose + pectine (48/2)

Ce résultat peut être comparé avec celui obtenu avec du saccharose et de la gélatine [6]. L'addition de 2% de gélatine diminuait fortement la rigidité du milieu au début de la fusion de la glace et ce d'autant plus que le temps de maturation avant la congélation était important. Or, il est connu que la gélification de la gélatine est un phénomène progressif, qui correspond à une récupération progressive de la structure hélicoïdale du collagène natif et qui donne des gels dont l'élasticité croît en fonction du temps [7]. Nous avons montré précédemment que cette structuration diminuait la nucléation et la vitesse de croissance des cristaux de glace.

L'existence de ce "plateau" observé au début de la fusion de la glace a certainement pour origine la présence des cristaux de glace, Il est amplifié par la cryoconcentration des macromolécules pouvant atteindre leur concentration critique, mais la taille ou la répartition granulométrique des cristaux de glace peuvent-elles le modifier?

Propriétés mécaniques du mélange : miel + particules solides

Pour simuler l'impact des cristaux de glace sur la rigidité des solutions congelées l'influence de particules solides sur les propriétés rhéologiques d'une solution juste au-dessus de sa température de transition vitreuse devait être évaluée. Le miel qui a une concentration en matière sèche voisine de 80% donc voisine de celle d'une solution cryo-concentrée a été choisi comme milieu test. L'addition des billes de verre s'est révélée inadéquate car une diminution de la rigidité du système est observée jusqu'à une addition d'une fraction volumique de 40%, probablement due à l'adsorption des quelques polysaccharides contenus dans le miel sur les billes. Otsubo [8] avait observé le même phénomène avec des suspensions de silice.

L'addition de particules de cellulose microcristalline ne présente pas le même effet, elle induit un décalage de la température de transition vitreuse du miel due à l'absorption d'eau par les particules. Afin de palier cet effet, les courbes sont normalisées par rapport à T_g . Une

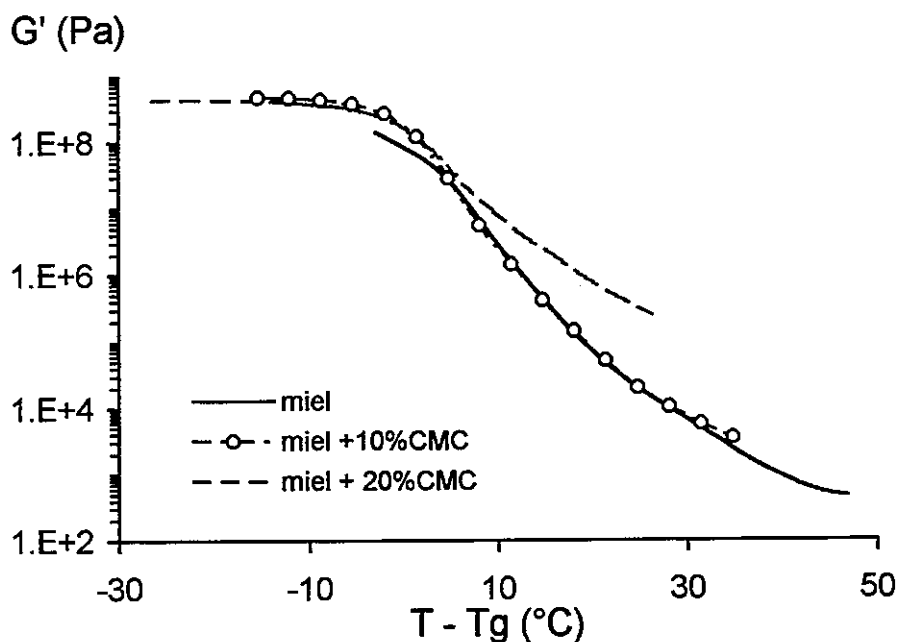


Fig 3 : Influence de l'addition de particules de cellulose microcristalline sur le module de conservation G' du miel

augmentation de la rigidité du mélange aux températures supérieures à T_g est bien visible sur G' , pour une fraction volumique des particules égale à 20% (fig 3). Ces résultats sont conformes à ceux présentés par Ferry [9]. La viscosité complexe η^* est elle aussi augmentée par l'addition des particules.

La proportion de particules dans les mélanges testés est quantitativement bien inférieure à la proportion maximum de glace ($\Phi_{\text{glace}} \approx 40\%$) dans les solutions analysées au début de la fusion. La rigidité pour $\Phi_{\text{particule}} = 20\%$ est, sans doute, insuffisante pour observer un plateau, mais l'hétérogénéité du mélange à plus forte concentration n'a pas permis des mesures fiables

CONCLUSION

L'intérêt technologique de ces études est d'expliquer le comportement mécanique et de prédire la stabilité des produits alimentaires en s'appuyant sur les relations propriétés-structure en les analysant comme des polymères amorphes ou partiellement cristallisés et plastifiés par l'eau.

L'analyse des propriétés rhéologiques des milieux congelés juste au-dessus de T_g est rendu difficile par la dilution de la phase cryo-concentrée due à la fusion des cristaux de glace. Mais on a pu montrer que si des macromolécules à faible concentration critique augmentent fortement la viscosité de la phase cryo-concentrée, les milieux gélifiés paraissent la diminuer. Différentes hypothèses pouvaient être proposées pour expliquer ces observations.

- La congélation déstructure le gel : mais les propriétés rhéologiques ne devraient pas être différentes de celles de la phase liquide.
- la diminution de la taille des cristaux de glace : ce n'est pas une explication suffisante, bien que la diminution de rigidité observée en ATMD soit d'autant plus forte que le système est plus rigide avant congélation. En effet, il est bien connu que pour des particules sphériques de taille homogène leur diamètre n'a pas d'influence sur les propriétés rhéologiques du milieu, seule leur fraction volumique intervient.

- les phénomènes d'interaction cristaux-macromolécules, telle l'adsorption, ne sont pas non plus une explication plausible de ces observations car dans le cas des pectines l'adsorption devrait être plus importante pour le mélange en solution que pour celui gélifié.

Une première explication est sans doute que les cristaux ne doivent pas être considérés comme des sphères; et de plus, les transferts de chaleur étant limitants, la taille des cristaux de glace n'est jamais homogène dans un milieu congelé. L'impact de la polydispersité et la non sphéricité reste à évaluer.

REFERENCES

- [1] Levine H, Slade L (1988) Principle of "cryostabilization" technology from structure/property relationships of carbohydrate/water systems. A review. *Cryo-Let* 9:21-63.
- [2] Williams M L, Landel R F, Ferry J D (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids. *J Am Chem Soc* 77:3700-3706.
- [3] Blond G (1988). Velocity of linear crystallization of ice in macromolecular systems. *Cryobiology*, 25, 61-66.
- [4] Blond G (1994) Mechanical properties of frozen model solutions. *J Food Eng* 22:253-269.
- [5] Blond G, Ivanova K, Simatos D (1994). Reliability of dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) for the study of frozen aqueous systems. *J. Rheol* 38:1693-1703.
- [6] Simatos D, Blond G, Martin M (1995) Influence of macromolecules on the glass transition in frozen systems. In *Food macromolecules and colloids*. E Dickinson and D Lorient, eds.; The Royal Society of Chemistry: London; pp 519-533.
- [7] Harrington W F, Rao NV (1970) Collagen structure in solution. *Biochemistry* 9:3714-3724
- [8] Otsubo Y. (1986) Effect of polymer adsorption on the rheological behavior of silica suspensions. *J. Colloid Interf. Sci.* 112:380-400.
- [9] Ferry J D (1980) *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons ed.: New York, pp 641.

PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'AMIDONS MODIFIES : INFLUENCE DU DEGRE DE RETICULATION ET DU MODE DE MODIFICATION CHIMIQUE

I. Dubois, L. Picton et G. Muller

*UMR 6522-CNRS « Polymères, Biopolymères, Membranes »
Université de Rouen, 76821 Mont-Saint-Aignan Cedex, France*

Résumé

L'étude a porté sur le comportement rhéologique d'amidons de pomme de terre hydroxypropylés et réticulés à l'épichlorohydrine, après gélatinisation (**HPR** de **0,05** à **0,75**), et sans gélatinisation **HPR A 0,1**.

Les suspensions sont caractérisées par leur pouvoir de gonflement (**Q**), la taille moyenne de leurs particules (**D**) et leurs propriétés rhéologiques. Des mesures en écoulement ont montré un caractère rhéofluidifiant et la présence d'une contrainte « seuil ». En régime linéaire, les suspensions ont un comportement majoritairement élastique. Ces résultats soulignent l'influence importante du degré de réticulation et du mode de modification chimique.

Par ailleurs une adéquation entre le rapport (**D/Q**) et les paramètres rhéologiques (**G***) a été mise en évidence pour les échantillons HPR mais aussi entre le HPR 0,75 et le HPR A 0,1.

Abstract

Rheological properties of hydroxypropylated and crosslinked potatoes starches were studied. **HPR 0.05 to 0.75** are crosslinked after gelatinisation and **HPR A 0.1** is crosslinked before gelatinisation.

The suspensions were characterised by the swelling power (**Q**), the average granule size (**D**) and the rheological properties. Flow curves show a shear-thinning behaviour and a yield stress. Dynamic curves show an elastic behaviour. Those results underline the influence of degree of crosslinking and method of modification.

Moreover a good agreement has been evidenced between the ratio (**D/Q**) and the rheological properties (**G***) not only for the HPR samples but also for HPR 0.75 and HPR A 0.1.

Introduction

L'amidon est un polymère glucidique produit par les végétaux supérieurs et notamment par les céréales. Il est constitué de deux chaînes de polysaccharides, l'amylopectine (très ramifiée) majoritaire et l'amylose (linéaire). Il comprend également des constituants mineurs (lipides, protéines, minéraux) qui peuvent modifier son comportement général. Ainsi la provenance de l'amidon joue un rôle important sur les phénomènes observés et notamment en rhéologie¹.

L'amidon se présente, dans les organes de réserve des végétaux matures, sous forme de granules de tailles et de formes diverses selon son origine botanique (blé, maïs, pomme de

terre). L'amidon, très utilisé comme agent épaississant est souvent caractérisé par la rhéologie^{2,3}. Le grain d'amidon natif, cristallin par ses liaisons hydrogène intermoléculaires, est insoluble à froid. Afin de le solubiliser l'amidon subit des transformations hydrothermiques (gélatinisation...). La gélatinisation consiste à chauffer une suspension d'amidon dans un excès d'eau. Ce phénomène conduit à un gonflement irréversible des granules et à un éclatement partiel, leur solubilisation n'est complète qu'au-delà de 100°C. Le grain d'amidon natif perd alors sa cristallinité (les liaisons hydrogènes intermoléculaires sont rompues). Il se forme un empois d'amidon peu résistant aux contraintes extérieures (mécaniques, thermiques...). Ainsi pour augmenter cette résistance, une solution consiste à réticuler chimiquement l'amidon. Les pontages chimiques créés devraient apporter une intégrité suffisante au matériau et minimiser la perte de viscosité liée au chauffage.

L'objectif de notre travail concerne donc l'étude des propriétés rhéologiques d'amidons réticulés. Nous montrerons d'abord l'influence du degré de réticulation sur des amidons réticulés après gélatinisation, puis nous comparerons un de ces échantillons à un amidon réticulé non gélatinisé. Nous essaierons alors d'établir des relations structure/propriétés.

Partie expérimentale

Produits :

La société AVEBE (Foxhol, Pays-Bas) a fourni les amidons modifiés : amidons de pomme de terre hydroxypropylés, de degré de substitution DS = 0,5 et réticulés à différents degrés par l'épichlorohydrine. Les amidons étudiés proviennent de modes de modification différents. La réticulation est réalisée avant l'hydroxypropylation en milieu basique pour tous les produits synthétisés.

☞ La première méthode consiste à introduire l'agent réticulant dans le milieu réactionnel à une température inférieure au processus de gélatinisation (60°C) - HPR A. La dissolution du grain n'a donc pas lieu et la réticulation affecte uniquement les grains gonflés⁴.

☞ La seconde méthode consiste à introduire l'agent réticulant après dissolution du grain d'amidon, c'est à dire pour une température supérieure au processus de gélatinisation - HPR entre 0,05% et 0,75% en agent réticulant.

Préparation des dispersions :

Les échantillons sont préparés sur une large gamme de concentrations. L'amidon est dispersé dans l'eau sous agitation mécanique (125 tr/min) pendant 3 heures, à température ambiante.

Granulométrie et pouvoir de gonflement :

☞ La granulométrie est déterminée à l'aide d'un granulomètre laser - Mastersizer Micro (Malvern). Elle donne des informations sur le diamètre moyen des particules (**D**) (entre 0,3 et 300µm) à partir de la lumière diffractée par ces dernières. Des suspensions diluées sont préparées au préalable et agitées magnétiquement pendant 48 heures pour assurer une hydratation maximale.

☞ Le pouvoir de gonflement (**Q**) peut être défini comme la masse de solvant ou le volume absorbé par 1 g de polymère sec à l'équilibre en présence d'un excès d'eau⁵. Après dispersion totale du soluté dans l'eau distillée, un volume de 10 mL est centrifugé sous 700g

pendant 40 min à 15°C. Le sédiment est alors récupéré, pesé puis séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures et pesé de nouveau.

Mesures viscosimétriques et rhéologiques :

Les mesures viscosimétriques ont été effectuées à 25°C avec un viscosimètre de type Couette (Low Shear 30, Contraves). Il est constitué de deux cylindres coaxiaux ($R_1 = 5,5\text{mm}$ et $R_2 = 6\text{mm}$) qui permettent des cisaillements compris entre $0,0175\text{ s}^{-1}$ et $128,5\text{ s}^{-1}$.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées à 25°C avec un rhéomètre Carri-Med CSL 100 à contrainte imposée, piloté par le logiciel Carri 50 sous DOS. Les géométries utilisées sont le cône-plan (diamètre 4 cm, angle 2°, entrefer 55 μm) et le plan-plan (diamètre 2 cm, entrefer arbitraire 55 μm).

Mesures en oscillation : Les modules viscoélastiques sont déterminés, après évaluation du domaine de linéarité, en effectuant des balayages fréquences pour des déformations inférieures à 2%.

Mesures en écoulement : Elle consiste en un premier balayage en gradients de cisaillement, qui permet de déterminer la gamme de contraintes à appliquer sans excès de vitesse, suivi d'un balayage aller-retour en contraintes (2x5 min) sur une autre fraction de l'échantillon.

Résultats et discussion

Dans un premier temps nous avons déterminé les paramètres caractéristiques des amidons étudiés. Les valeurs du diamètre moyen des particules et du pouvoir de gonflement sont reportées dans le tableau suivant :

Nom	HPR 0,05	HPR 0,1	HPR 0,25	HPR 0,5	HPR 0,75	HPR A 0,1
D (μm)	20	22	45	60	60	64
Q (mL/g)	41	30	24	17	15	12
décantation	Non	Non	Non	Oui	Oui	Oui

L'augmentation du degré de réticulation des échantillons **HPR** s'accompagne d'un accroissement du diamètre moyen des particules et d'une décroissance du pouvoir de gonflement. Ce phénomène semble se stabiliser au-delà de 0,5%.

Les diamètres des particules **HPR0,5-0,75** sont du même ordre de grandeur que le **HPR A 0,1**. Les taux de gonflement de ces trois échantillons sont également très proches et faibles. Ils décantent tous pour des concentrations inférieures à 5%. Ces systèmes sont pourtant très différents, par leur degré de réticulation, mais aussi par leur mode de modification chimique. De plus les échantillons réticulés à 0,1% sans et après gélatinisation (respectivement HPR A 0,1 et HPR 0,1) sont aussi très différents. Ces premières observations soulignent donc l'importance de ces paramètres.

Des mesures approfondies ont été réalisées en granulométrie afin de comparer la distribution en volume et en nombre des différents échantillons. La **figure 1** représente ces distributions pour **HPR 0,1**.

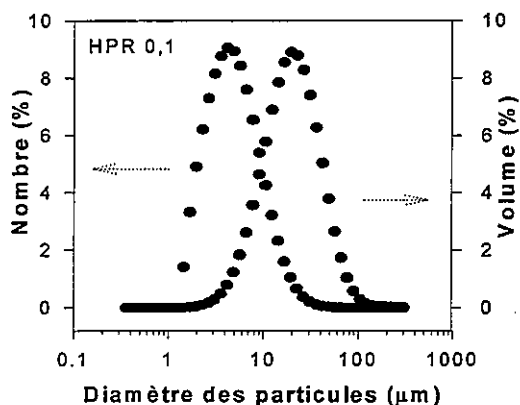


Figure 1 : Répartition du diamètre moyen des particules

Influence de la réticulation chimique

Une étude viscosimétrique a fait l'objet de la première partie de l'étude pour les systèmes les moins réticulés ne présentant pas de décantation. La **figure 2** représente la variation de la viscosité apparente en fonction de la fraction volumique qui peut être définie comme le produit de la concentration (C) par le pouvoir de gonflement (Q). CQ est un paramètre adimensionnel d'occupation de l'espace⁶.

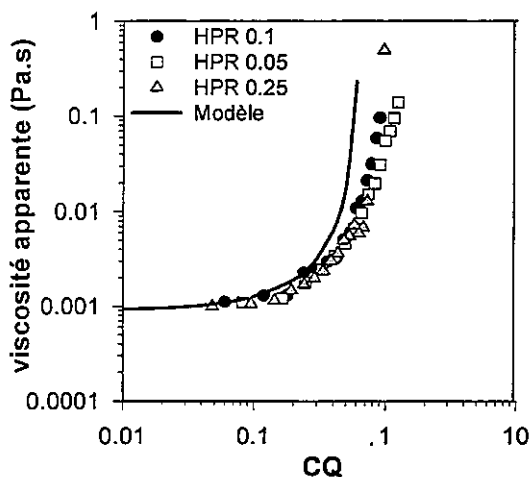


Figure 2 : Variation de la viscosité apparente en fonction de CQ (paramètre adimensionnel)

Nous observons une translation entre les répartitions en nombre centrée sur 3 µm et en volume centrée sur 20 µm. Nous pouvons en déduire que l'échantillon étudié est très polydispersé et que la répartition en volume ne donne pas une idée complète de la composition de la suspension. Ce phénomène a été constaté sur l'ensemble des amidons réticulés quel que soit le mode de modification chimique.

La viscosité apparente évolue peu avec CQ pour des valeurs inférieures à 0,6, puis elle augmente brutalement. Malgré l'importante polydispersité, l'occupation de l'espace est considérée comme totale pour une valeur de CQ égale à 1. L'application du modèle des sphères dures monodispersées en répulsion stérique⁷ est satisfaisante pour des valeurs de CQ inférieures à 0,4 : l'écart observé ensuite est probablement lié au fait que les particules sont molles et polydispersées.

$$\eta_{app.} = \eta_{solv.} (1 - CQ/0,64)^{-2} \quad (\text{ref. 7})$$

Plus le degré de réticulation augmente, plus la courbe expérimentale se rapproche de la courbe théorique : la rigidité des particules augmente.

Nous avons ensuite mené une étude rhéologique à 25°C en régime concentré et avons examiné l'influence du degré de réticulation sur les propriétés des amidons réticulés. La **figure 3** représente des courbes d'écoulement. La viscosité apparente est tracée en fonction de la contrainte appliquée pour une valeur de CQ = 2,75. CQ n'a de sens physique que pour des valeurs inférieures à celle de l'occupation totale de l'espace (CQ = 1). Il nous semblait toutefois intéressant de fixer CQ en régime concentré afin de pouvoir mieux comparer les différents systèmes étudiés.

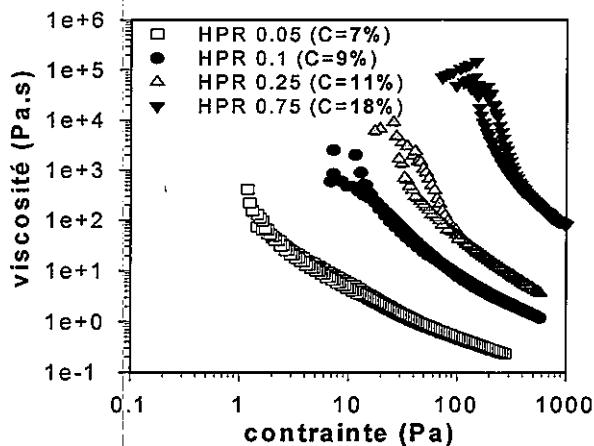


Figure 3 : Variation de la viscosité apparente en fonction de la contrainte appliquée à $CQ = 2,75$

Des courbes d'écoulement, obtenues en appliquant une succession d'équilibres de contraintes, ont été réalisées sur une large gamme de concentrations afin de déterminer la valeur de la contrainte "seuil" observée précédemment. Ces mesures à l'équilibre consistent à réaliser une suite de fluage sur une gamme de contraintes donnée. La contrainte « seuil » est alors déterminée par le palier de contrainte obtenu en traçant $\sigma=f(\dot{\gamma})$. Elle a été représentée en fonction de la concentration pour les différents échantillons (figure 4).

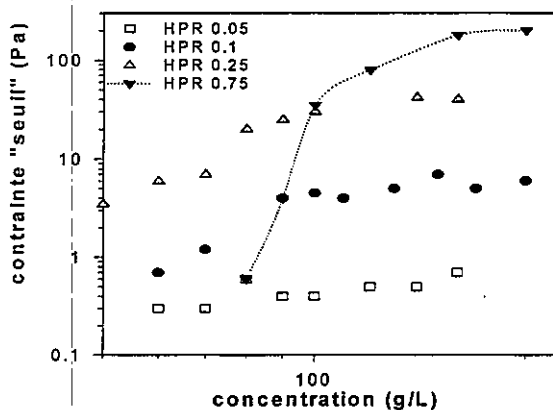


Figure 4 : Variation de la contrainte « seuil » en fonction de la concentration

Afin d'examiner les caractéristiques viscoélastiques des différentes suspensions, nous avons effectué des mesures en oscillation pour l'ensemble des échantillons. La figure 5a représente la variation des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour le HPR 0,1. Ces courbes caractéristiques de toutes les suspensions indiquent un comportement élastique majoritaire ($G' > G''$) lié à la présence de microgels chimiques en suspension. La figure 5b représente la variation du module de conservation (G') à 0,1Hz, en fonction de la concentration en amidons réticulés. Les résultats observés sont similaires à ceux obtenus avec la contrainte « seuil ». L'augmentation de G' avec le degré de réticulation semble donc

Les suspensions sont d'autant plus rhéofluidifiantes que le degré de réticulation augmente. Elles présentent également toutes une contrainte « seuil » fonction du système et de la concentration. Cette contrainte « seuil » est de l'ordre de 1 Pa pour le HPR 0,05 et de 100 Pa pour le HPR 0,75. Nous constatons également l'apparition d'une faible thixotropie pour les échantillons réticulés au-delà de 0,1%. Ceci peut s'expliquer par la taille et la rigidité des particules formées. Les systèmes sont alors de plus en plus structurés .

Nous observons une évolution sensible de la contrainte « seuil » avec le degré de réticulation et une évolution qualitativement similaire avec la concentration pour les amidons de faibles degrés de réticulation HPR 0,05-0,25. Le HPR 0,75 a un comportement différent. Ce résultat confirme bien les premières observations liées aux paramètres caractéristiques. La valeur de la contrainte « seuil » augmente brutalement jusqu'à 10% pour se stabiliser ensuite.

directement relié à la rigidité des particules. De plus ces courbes sont normalisables par le paramètre adimensionnel CQ.

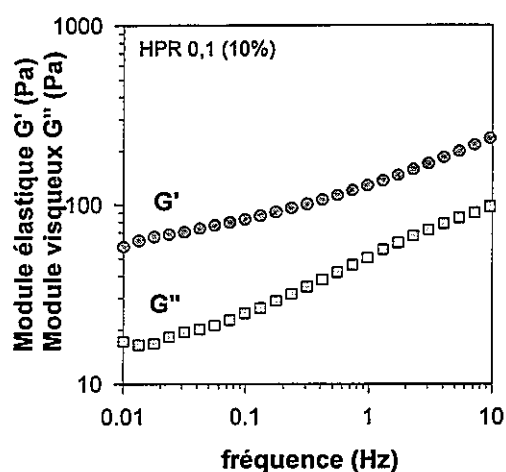


Figure 5a : Variation des modules viscoélastiques en fonction de la fréquence pour une déformation imposée de 2%-HPR 0,1

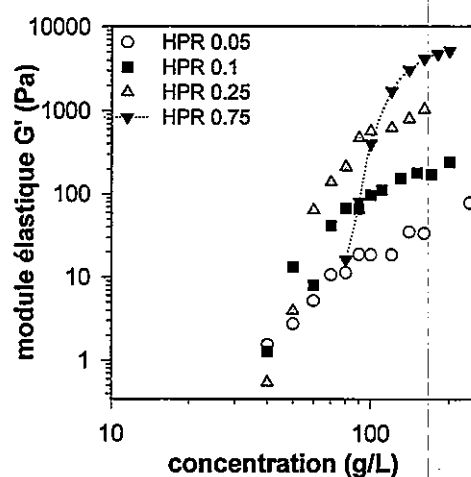
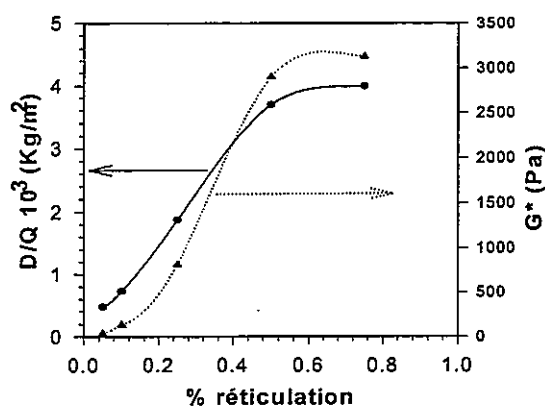


Figure 5b : Variation du module de conservation en fonction de la concentration en amidon

A partir de ces résultats, nous pouvons établir quelques conclusions. Les systèmes étudiés se présentent sous la forme de particules de microgels dont le diamètre moyen est directement lié au degré de réticulation. Ces systèmes sont d'autant plus rigides que le degré de réticulation augmente. A faible degré de réticulation, le pouvoir de gonflement est important et l'occupation totale de l'espace est obtenue rapidement, les modules de conservation sont cependant faibles en accord avec la faible rigidité des particules. A l'opposé pour des degrés de réticulation plus importants, l'occupation totale de l'espace s'effectue pour de plus fortes concentrations et les modules de conservation sont plus importants. En revanche, l'hydratation de ces systèmes est plus difficile et le pouvoir de gonflement diminue. Il faut donc trouver un bon compromis entre degré de réticulation et pouvoir de gonflement. Nous avons alors tenté de relier directement les paramètres caractéristiques au degré de réticulation et comparer la courbe établie avec celle de la variation du module complexe « au plateau » avec ce même degré de réticulation ; G^* est donné pour une concentration en polymère de 14% (figure 6).



Les paramètres D/Q et G^* évoluent de façon similaire avec le degré de réticulation. Une valeur limite est atteinte pour 0,5% d'agent réticulant. Cette valeur correspond à un compromis intéressant entre rigidité et hydratation.

Figure 6 : Variation de D/Q et de G^* en fonction du degré de réticulation

Influence du mode de modification chimique

Comme nous l'avons dit au début de notre étude le **HPR 0,1** et le **HPR A 0,1**, bien qu'ayant le même degré de réticulation, ont des paramètres caractéristiques très différents. De plus **HPR A 0,1** présente un diamètre moyen des particules et un pouvoir de gonflement semblables au **HPR 0,75**. Cette première observation indiquerait une réticulation à la surface du grain pour le **HPR A 0,1**. La quantité effective de réticulant serait donc bien supérieure à celle donnée théoriquement.

La **figure 7** représente la variation de la viscosité apparente en fonction du paramètre adimensionnel **CQ**.

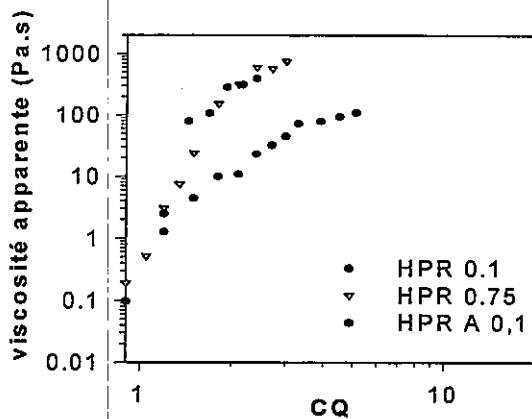


Figure 7: Variation de la viscosité en fonction de **CQ** pour **HPR 0,1** – **HPR A 0,1** – **HPR 0,75**

Nous constatons que les deux échantillons réticulés à 0,1% ont des viscosités très différentes aux fortes concentrations. Cette observation confirme l'hypothèse précédente selon laquelle la réticulation aurait lieu à la périphérie du grain. Par ailleurs le **HPR A 0,1** et le **HPR 0,75** ont des viscosités semblables sur la gamme de concentrations considérée ainsi qu'un rapport **D/Q** identique. Une nouvelle fois, il semble bien que les paramètres caractéristiques conditionnent les propriétés rhéologiques.

Conclusion

Les suspensions présentent un comportement rhéofluidifiant et une contrainte « seuil » qui sont des paramètres importants au niveau d'une application industrielle. Ces amidons réticulés ont des propriétés rhéologiques supérieures à celles d'amidons natifs gélatinisés. Ces résultats montrent aussi l'importance du degré de réticulation et du mode de modification chimique.

A l'issue de ce travail il serait intéressant de mieux appréhender la structure microscopique de ces systèmes et de connaître l'influence de paramètres extérieurs (forts cisaillements, traitement thermique) sur les propriétés rhéologiques.

Programme AGRICE (ADEME) en collaboration avec AVEBE – INRA – IFP

¹ B. Boursier (1994). *Applications alimentaires des amidons modifiés*. Actualités Techniques et Industrielles. 1-11

² J. L. Doublier, G. Llamas, M. Le Meur (1987). *A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effects of pasting procedures*. Carbohydrate Polymers 7, 251-275

³ A. C. Eliasson (1986). *Viscoelastic behavior during the gelatinization of starch*. Journal of Texture Studies 17, 253-265

⁴ AVEBE, Ir. J. J. M. Swinkels (general informations) : *Industrial Starch Chemistry*

⁵ J. L. Doublier (1981). *Rheological studies on starch – Flow behaviour of wheat starch pastes*. Starch/Stärke 33, Nr. 12, 415-420

⁶ E. B. Bagley, D. D. Christianson (1983). *Yield stresses in cooked wheat starch dispersions*. Starch/Stärke 35, Nr. 3, 81-86

⁷ D. Quémada (1993). *Rhéologie des suspensions colloïdales concentrées à faible force ionique*. C. R. Acad. Sci. Paris, t. 317, Série II, 1531-1538

RHEOLOGY AND TEXTURE OF LUPIN PROTEIN-STABILIZED EMULSIONS: A STATISTICAL APPROACH

I. SOUSA¹, A. RAYMUNDO¹, J. EMPIS¹, J. FRANCO², C. GALLEGOS²

¹ Laboratório Ferreira Lapa. Instituto Superior de Agronomia. Tapada da Ajuda, 1399 Lisboa. Codex, Portugal.

² Universidade de Huelva. Escuela Politécnica Superior. 21819 La Rábida. Huelva. Spain

RESUME

Dans cette étude on a utilisé la protéine de lupin blanc (*Lupinus albus*) pour produire de la mayonnaise sans oeuf. La dénaturation protéique thermique contrôlée a été employée pour améliorer la performance de la protéine comme émulsif et les conditions d'émulsion: temps et vitesse d'agitation ont été étudiés aussi. Pour comprendre comment les variables: le temps et la température de dénaturation, et le temps et la vitesse d'agitation, influencent les caractéristiques physiques et la stabilité des mayonnaises, la méthodologie des surfaces de réponse, une technique statistique, a prouvée être très utile. Avec cette méthodologie on peut optimiser les valeurs des variables un fonction d'un objectif précis en faisant un nombre réduit d'expériences. Les réponses étudiées: la fermeté et l'adhésivité pour la texture; la viscosité limite (η_0) et le module plateau (G_N^0) pour la rhéologie et le diamètre de Sauter comme mesure de stabilité ont été déterminées pour dix mayonnaises commerciales et ces valeurs usées comme but.

RESUMEN

En el presente trabajo se estudia la influencia que ejercen un tratamiento termico previo o las variables de procesado sobre algunos parametros reologicos y texturales de emulsiones aceite/agua estabilizadas con una proteina procedente del altramuz (*Lupinus albus*). Dicho estudio se ha realizado mediante la aplicacion de un metodo estadistico basado en las superficies de respuesta (MSR). Para ello se han realizado ensayos viscoelásticos dinámicos y de flujo, así como medidas de las propiedades texturales y de distribución de tamaños de gota. Los resultados obtenidos con diferentes tratamientos termicos o variables de procesado se han comparado con los parametros reologicos y texturales de mayonesas comerciales.

INTRODUCTION

This work is part of a project to produce food emulsions like mayonnaise and salad dressings, using a vegetable protein from *Lupinus albus* seeds to fully replace the egg yolk.

There are several variables to control in order to achieve a good emulsion, *i.e.*, with good physical properties and high stability. Other authors⁽¹⁾ have referred the ability to unfold at the interface as a main requirement for a protein to be a good emulsifier. This property can be enhanced by chemical, enzymatic or physical modifications of the protein conformation. In a previous work⁽²⁾ the controlled thermal denaturation, increasing the protein unfolding and improving its surface hydrophobicity was the modifying process selected to improve foaming ability of lupin proteins.

Physical properties like texture, rheological behaviour and droplet size distribution are significantly affected by different thermal denaturation conditions⁽³⁾. The processing conditions (emulsification time and agitation speed) have also an important role on the emulsion physical properties⁽⁴⁾.

The main objective of this work was to understand how the protein thermal denaturation (time and temperature) and the emulsification conditions (rotor speed and time) determine the emulsion stability measured by the oil droplet diameter (dsv) and the rheological properties, *i.e.* the plateau modulus (G_N^0) and the zero-shear rate-limiting viscosity (η_0) and the texture expressed in terms of firmness and adhesiveness. This was achieved using the statistical tool of the Response Surface Methodology (RSM) as previously applied to other studies^(5,6).

MATERIALS AND METHODS

A central composite rotatable experimental design^(7,8) based on the response surface methodology (RSM)⁽⁹⁾ was used. The independent variables considered were heat treatment time (from 10 to 40 min) and temperature (from 50 to 90°C) for thermal denaturation and emulsification time (from 4 to 10 min) and agitation speed (from 8000 to 20500 rpm) for the emulsification conditions. The emulsions were prepared using an Ultra Turrax T-25 homogeniser with 4% protein and 65% sunflower oil at 9800 rpm for 5 minutes in the protein denaturation study; for the emulsification conditions experiments the protein was used in the native state. The dependent variables considered were: firmness and adhesiveness from textural measurements by a TA-XT2 texturometer using the Texture Profile Analysis^(10,11); G_N^0 ⁽¹²⁾ and η_0 the rheological parameters from the controlled stress rheometer (Haake RS-75) in cone & plate geometry in oscillatory mode and rough surface plate & plate geometry to avoid slip⁽¹³⁾ in steady shear flow respectively; dsv (Sauter diameter) from the laser light scattering equipment the Malvern Mastersizer-X. The calculation of these parameters may be found elsewhere^(3,4).

RESULTS AND DISCUSSION

The experimental design matrix with the coded values is summarised on Table 1 and on Table 2 one can decode the variables for the thermal denaturation and for the processing conditions experiments.

Table 1. Central composite rotatable matrix for 2 variables x_1 e x_2 .

x_1	x_2
1	-1
-1	1
1	1
-1	-1
α	0
$-\alpha$	0
0	α
0	$-\alpha$
0	0
0	0
0	0
0	0
0	0

12 experiments with 4 replicates of the central point $\alpha = 2^{1/p}$ $p = n^\circ$ variables $\alpha = 2^{1/2} = 1.414$

Table 2. Uncodification of values for the selected range of variables

Decodification of variables for thermal denaturation of protein					
Coded	-1.41	-1	0	+1	+1.41
time (min.)	10	14.4	25	35.6	40
Temperature	50	55.8	70	84.2	90

Decodification of variables for emulsifying conditions					
Coded	-1.41	-1	0	+1	+1.41
time (min.)	3	4	6.5	9	10
rpm	8000	9800	14250	18700	20500

The experimental results are then introduced into a multiple regression analysis that gives a polynomial equation:

$$Y = a + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_{12} x_1 x_2 + a_{11} x_1^2 + a_{22} x_2^2 + \varepsilon$$

where a accounts for the constant term a_1 and a_2 account for the linear dependence a_{12} for the interaction effects and a_{11} and a_{22} for the quadratic terms of the variables. ε is the standard residual error, *i.e.*, the difference between the experimental and the predict values. These residuals should have a normal distribution with an average value of zero.

Thermal denaturation of protein regression equations:

$$x_1 = \text{time (min)} \quad x_2 = \text{temperature (}^\circ\text{C)}$$

- **firmness** = $41 - 4.1 x_1 + 0.12 x_1^2 + 0.61 x_2$ ($R^2 = 0.93$)
- **adhesiveness** = $41 - 3.6 x_1 + 0.13 x_1^2 + 0.94 x_2$ ($R^2 = 0.93$)
- G_N^0 = $-2400 + 33 x_1 + 36 x_2$ ($R^2 = 0.96$)
- η_0 = $-5.8 \times 10^6 + 7.3 \times 10^4 x_1 + 1.4 \times 10^5 x_2 - 650 x_2^2 - 810 x_1 x_2$ ($R^2 = 0.98$)
- **dsv** = $5.7 - 0.02 x_1 - 0.02 x_2$ ($R^2 = 0.85$)

Models for the processing conditions of the emulsions:

$$x_1 = \text{agitation speed (rpm)} \quad x_2 = \text{time (min)}$$

- **firmness** = $150 - 0.025 x_1 + 1.3 \times 10^{-6} x_1^2$ ($R^2 = 0.91$)
- **adhesiveness** = $140 - 0.024 \times 10^{-2} x_1 + 1.4 \times 10^{-6} x_1^2$ ($R^2 = 0.91$)
- G_N^0 = $-1800 + 0.18 x_1 + 74 x_2$ ($R^2 = 0.96$)
- η_0 = $-7.5 \times 10^5 + 49 x_1 + 5.0 \times 10^4 x_2$ ($R^2 = 0.84$)
- **dsv** = $18 - 1.8 \times 10^{-3} x_1 + 5.4 \times 10^{-8} x_1^2$ ($R^2 = 0.84$)

For each model the determination coefficient (R^2) is presented, which is higher than 0.8 in all cases. This means an excellent correlation between the independent variables and assure that more than 80% of the response variability is explained by the models.

According to the results, texture properties - adhesiveness and firmness increase with time and temperature of denaturation and with agitation speed of emulsification. For the limiting viscosity a similar behaviour is observed, *i.e.*, it increases with time and temperature of protein denaturation and with time and speed of processing. In addition, the plateau modulus increases

with all tested variables and Sauter diameter of oil droplets decreases, i.e., stability of the emulsions increases.

In all the surfaces corresponding to the above equations no maxima or minima were found. But the optimal solution does not need a maximum or a minimum of the polynomial function. An alternative approach to find the best values for the independent variables is the use of a target. The definition of the target is not always straightforward and in this work we decide to characterise 10 of the most common commercial mayonnaises and use these results (table3) as the target.

Table 3. Range of variation and average value of the physical properties of 10 commercial mayonnaises.

Dependent variable	range	average
firmness (g)	51 - 151	113
adhesiveness (g s)	64 - 182	135
G_N^0 (Pa)	106 - 806	427
η_0 (Pa s)	3×10^4 - 4×10^5	2×10^5
dsv (μm)	2.6 - 10.5	5.5

The mathematical solutions can be found using the GAMS software⁽¹⁴⁾. However, these solutions would come as single values for the studied independent variables. Nevertheless, it is necessary to have a certain degree of flexibility, in terms of processing variables, thus, several solutions can be obtained by interpolation of the mathematical models, as can be observed in Table 4, for thermal denaturation and on Table 5 for processing conditions.

Table 4. Interpolations for time and temperature of protein denaturation on mathematical models for the dependent variables.

time (min)	temperature ($^{\circ}\text{C}$)	dsv (μm)	G_N^0 (Pa)	η_0 (Pa s)	firmness (g)	adhesiveness (g s)
30	50	4.13	433	3.1×10^5	56	98
20	60	4.13	468	4.7×10^5	44	78
10	70	4.13	503	6.7×10^5	55	84
<i>10</i>	<i>80</i>	<i>3.93</i>	<i>864</i>	<i>9.8×10^5</i>	<i>61</i>	<i>93</i>
<i>40</i>	<i>50</i>	<i>3.93</i>	<i>759</i>	<i>6.4×10^5</i>	<i>100</i>	<i>154</i>

Italic figures are out of the commercial mayonnaises properties range

Table 5. Interpolations for rotor speed and time of emulsification on mathematical models for the dependent variables.

speed (rpm)	time (min)	dsv (μm)	G_N^0 (Pa)	η_0 (Pa s)	firmness (g)	adhesiveness (g s)
12000	5	3.61	655	9.1×10^4	37	57
14250	5	2.71	<i>1053</i>	2.0×10^5	57	88
15000	5	2.53	<i>1186</i>	2.4×10^5	66	102
15000	10	2.53	<i>1556</i>	4.9×10^5	66	102
16000	5	2.39	<i>1363</i>	2.9×10^5	81	122
17000	5	2.35	<i>1540</i>	3.4×10^5	98	146
<i>19000</i>	<i>5</i>	<i>2.60</i>	<i>1894</i>	<i>4.4×10^5</i>	<i>140</i>	<i>202</i>
<i>20000</i>	<i>5</i>	<i>2.88</i>	<i>2071</i>	<i>4.8×10^5</i>	<i>165</i>	<i>234</i>

Italic figures are out of the commercial mayonnaises properties range

From the above interpolation it can be observed that a slight thermal denaturation of the protein (50 $^{\circ}\text{C}$, 30 min or 60 $^{\circ}\text{C}$, 40 min) can be an alternative to produce lupin protein emulsions with physical

properties within the range of variation of the commercial mayonnaise. Although, higher temperature or denaturation time imparts emulsion physical properties out of the commercial mayonnaise range. Nevertheless, if the rotor speed and emulsifying time could be manipulated, the thermal denaturation is not necessary, once, with about 14250 rpm during five minutes it is possible to obtain a native lupin protein with physical properties close to the commercial mayonnaise.

CONCLUSIONS

Statistical methods can be very useful in understanding the role of different variables with a reasonably small number of experiments⁽¹²⁾. Stability and texture of lupin protein mayonnaises increase with thermal denaturation of the protein and with emulsification energy.

In conclusion to produce stable mayonnaises with lupin protein we need:

65% (w/w) oil

4% (w/w) of protein isolate L9020 (95%P)

Emulsification at 14000 rpm in a rotor-stator for 5 min.

If needed (rotor with less than 12000rpm) a small heat treatment of the protein solution can compensate.

ACKNOWLEDGEMENTS

We gratefully acknowledge to Prof. Jorge de Carvalho (IST/UTL) for the use of the Malvern Mastersizer equipment. This work was partially supported by a Portuguese PhD grant - Praxis XXI BD/5754/95 from JNICT and is part of a Joint Portuguese-Spanish project n° E-21/98 do CRUP.

REFERENCES

- [1] Dickinson E. Stainsby G. (1987). Progress in the Formulation in Food Emulsions and Foams. *Food Technol.* 41:75-81.
- [2] Raymundo A. Empis J. and Sousa I. (1998). White Lupin Protein Isolate as a Foaming Agent. *Z. Lebensm. Unters. Forsch. A.* (in press).
- [3] Raymundo A. Franco J.M. Gallegos C. Empis J. and Sousa I. (1998). Effect of Thermal Denaturation of Lupin Protein on its Emulsifying Properties. *Nahrung.* (in press).
- [4] Franco J.M. Raymundo A. Sousa I. and Gallegos C. (1998). Influence of Processing Variables on the Rheological and Textural Properties of Lupin Protein-Stabilised Emulsions. *J. Agric. Food Chem.* 46 (in press).
- [5] Laureano O. and Sousa I.M.N. (1995). Utilização da Metodologia das Superfícies de Resposta no Delineamento Experimental de Estudos em Enologia. *Ciência Tec. Vitiv.* 12:23-36.
- [6] Mitchell J.R. Black H. Gregson K. Harding S. and Mather S. (1986). Optimisation of Products and Processes. In "Chemistry and Physics of Baking" Blanshard et al. Eds. Royal Society of Chemistry. London.
- [7] Box G.E.P. and Hunter J.S. (1957). Multi-factor experimental designs for exploring response surfaces. *Ann. Math. Stat.* 28: 195.
- [8] Cochran W.G. and Cox G.M. (1957). "Experimental Designs". 2nd Edition. John Wiley & Sons. New York.
- [9] Montgomery D.C. (1991). "Design and Analysis of Experiments" 3rd Edition. John Wiley & Sons. New York.
- [10] Szczesniak A.S. (1973). Instrumental Methods of Texture Measurement. In "Texture Measurements of Food" Kramer A. & Szczesniak A.S. Eds. D.Reidel Publ. Co. Dordrecht. Netherlands.
- [11] Sherman P. (1969). A texture profile of foodstuffs based upon well-defined rheological properties. *J. Food Sci.* 34: 458-462.
- [12] Wu S. (1989). Chain Structure and Entanglement. *J. Polym. Sci.* 27: 723-741
- [13] Barnes. H.A. (1995) A Review of the Slip (Wall Depletion) of Polymer Solutions. Emulsions and Particle Suspensions in Viscometers: its Cause Character and Cure. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 56, 221-251.
- [14] Brooke, A., Kendrick, D. and Meeraus, A. (1992). Gams: a user guide. Release 2. The Scientific Press. San Francisco. Pp 289.

SUMMARY

The influence that a previous thermal treatment and processing variables exert on some rheological and textural parameters of lupin protein-stabilized emulsions is studied in this work. This study is carried out using the statistical tool of the Response Surface Methodology (RSM). With this aim, dynamic viscoelastic and flow test, as well as textural and droplet size distribution measurements were performed. The results obtained by applying different previous thermal treatment on the protein dispersion or different processing conditions were compared to those found in commercial mayonnaises.

COMPORTAMIENTO VISCOSO Y VISCOELASTICO DE SUSPENSIONES ACUOSAS DE GOMA XANTANA Y YEMA DE HUEVO DESHIDRATADA.

J. MUÑOZ¹, J. FERGUSON², M.C. ALFARO¹, N.E. HUDSON², G. VELEZ¹,
E. MACDONALD²

¹Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Sevilla
C/P. García González s/n. Facultad de Química. 41012 SEVILLA

²Department of Pure and Applied Chemistry. University of Strathclyde
295 Cathedral St. G1 1XL GLASGOW

RESUMEN

Se han caracterizado dispersiones acuosas de yema deshidrata por atomización y goma xantana en un intervalo de composiciones típico de estos biopolímeros en formulaciones de mayonesas con bajo contenido en grasas. Han resultado ser muy estables frente a la separación de fases y envejecimiento. La influencia del equipo de homogeneización utilizado sobre la reología de estos sistemas es pequeña y del mismo orden que la variabilidad causada por distintos lotes de producción. Se han comparado y superpuesto curvas de flujo obtenidas con distintos reómetros y sistemas sensores, no apareciendo fenómenos de deslizamiento y habiéndose ajustado el flujo en cizalla estacionaria en once décadas de velocidad de cizalla al modelo de Carreau-Yasuda. Se ha ajustado la cinética de recuperación estructural tras cizalla a una función suma de dos ecuaciones cinéticas de primer orden. El comportamiento viscoelástico dinámico abarca un amplio espectro de respuestas, siendo controlado por la concentración de goma xantana.

SUMMARY

Spray-dried egg yolk-Xanthan gum dispersions in a composition range typical of these biopolymers in low-fat mayonnaise formulations were rheologically characterized. They turn to be rather stable against phase separation and ageing. Homogeneization equipment did not significantly influenced their rheological properties. Several flow curves determined with different rheometers and sensor systems were superposed, indicating that no slipping effects were likely to occur. The Carreau-Yasuda model fitted the steady-state flow behaviour along eleven shear rate decades. Structural recovery kinetics after shear was fitted to the addition of two first-order kinetics equations. The linear dynamic viscoelasticity behaviour embraced a wide range of responses and it was controlled by the concentration of xanthan gum.

1. INTRODUCCION

El estudio de las interacciones proteína-polisacárido presenta un claro interés tecnológico, además de un indudable interés científico. Es de resaltar las aplicaciones de estos sistemas en el desarrollo de nuevos productos alimentarios, con bajo contenido en grasa y en la mejora de las propiedades funcionales de ingredientes alimentarios "naturales", que son líneas de avance claras en el campo de los coloides alimentarios^[1]. Es un hecho aceptado que la optimización de las propiedades de alimentos con bajo contenido en colesterol y en grasas^[2] es beneficioso para el adulto medio en países desarrollados. Las soluciones aplicadas implican normalmente complejos proteína-polisacáridos, los ingredientes macromoleculares más importantes para la formación de estructura en sistemas alimentarios. Un mayor conocimiento de las relaciones estructura-propiedades funcionales es clave para el desarrollo de productos. Una de las

aplicaciones más importantes en la industria alimentaria es la estabilización de emulsiones^[3]. En comparación con las propiedades inducidas exclusivamente por proteínas, la estabilidad de las emulsiones mejora cuando se asocian formando complejos con polisacáridos. La optimización de las formulaciones se puede conseguir por cambios controlados de estructura, favoreciendo la estabilidad, textura, propiedades sensoriales y la apariencia final de productos alimentarios novedosos y más saludables.

El objetivo del trabajo ha sido caracterizar reológicamente dispersiones acuosas de goma xantana y yema de huevo deshidratada por atomización, en un intervalo de composiciones típico de estos biopolímeros en formulaciones de mayonesas bajas en calorías.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Se ha usado una yema de huevo comercial deshidratada por atomización de Ovosec, S.A. (Valladolid/España) cuyo análisis da la siguiente información sobre su composición en peso. Grasas: 58%, proteínas: 31%, humedad: 4%, cenizas: 4%, silicato de sodio-aluminio (antiapelmazante): 0,5%, otros: 2,5%. Su concentración en peso en las dispersiones preparadas ha variado entre un 0 y un 3%.

Se ha empleado goma xantana en polvo de calidad de laboratorio de Sigma (St. Louis/USA). Su concentración en las dispersiones ha variado entre un 0,2 y un 1,6%.

Como conservante se ha añadido azida sódica, siendo su concentración siempre del 0,02% en peso en las dispersiones. Se ha utilizado agua desionizada.

2.2 Métodos

Se ha estudiado la influencia del tipo de homogeneizador utilizado para preparar las dispersiones. Por un lado, se ha usado un agitador magnético a 1000 rpm durante unas 6 horas seguido de un homogeneizador de bandas durante 2 horas. Por otro lado, se ha empleado un homogeneizador tipo rotor-estátor Ultraturrax T-50 a 6000 rpm a 3 y 10 minutos.

Se ha visualizado la estructura de las dispersiones mediante microscopía óptica con luz transmitida, mediante un microscopio Carl-Zeiss Standard 142, dotado de platina termostatable y cámara fotográfica con dispositivo de enfoque sincronizado con el microscopio.

La caracterización reológica se ha realizado siempre permitiendo que las muestras alcancen suavemente la temperatura ambiente antes de su termostatación a la temperatura de medida. El tiempo de "equilibrado" tras la carga de muestra en un sistema sensor ha sido siempre de 20 minutos. Este tiempo se ha fijado tras realizar ensayos viscoelásticos dinámicos en función del tiempo a amplitud del esfuerzo y frecuencia fijadas. Se han utilizado diversos reómetros y sistemas sensores de los dos laboratorios implicados.

Reómetros CS: Se han determinado diversos ensayos de flujo y en cizalla oscilatoria en un Carrimed y un Haake Rheostress RS100, utilizando sistemas sensores cono-placa y placa-placa de superficie rugosa.

Reómetros CR: Un Haake Rotovisco RV20/CV100 se ha empleado para determinar curvas de flujo, utilizando sistemas sensores Mooney-Ewart (ME) de hueco estrecho, cono-placa (K45/4) y placa-placa rugoso (PQ20R). Para realizar ensayos de crecimiento del esfuerzo y flujo interrumpido se ha usado un Weissenber Rheogionometer con sensor cono-placa.

Finalmente se ha utilizado un reómetro capilar a presión para obtener información sobre las propiedades de flujo en condiciones de proceso, a altas velocidades de cizalla.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Estructura y efecto del tipo de homogeneizador

Las observaciones realizadas en el microscopio óptico revelan que la estructura de las dispersiones consiste básicamente en una suspensión de gránulos de yema con geometría de

esferas rotas y restos fragmentados de formas irregulares, de tal modo que se tiene una amplia distribución de tamaños de partículas. El medio continuo de la suspensión debe estar formado por las macromoléculas de goma xantana y componentes hidrosolubles de la yema: algunas fracciones de lipoproteínas, fosfolípidos, etc.

Las suspensiones preparadas son bastante estables frente a la separación de fases si contienen un mínimo de goma xantana, según se pudo predecir sometiendo las suspensiones a centrifugación y posteriormente comprobarse mediante mera inspección ocular a lo largo de al menos un año. De hecho los espectros mecánicos obtenidos mediante ensayos en cizalla oscilatoria han resultado ser repetitivos con el tiempo de envejecimiento, en un período de seguimiento del orden de un mes.

Las muestras homogeneizadas con el Ultraturrax presentan una clara reducción de tamaño de algunos gránulos, si se compara con las preparadas con el agitador magnético, aunque persiste una importante fracción de partículas grandes e irregulares. Si se comparan los resultados obtenidos en cizalla oscilatoria de baja amplitud, se puede llegar a la conclusión de que el efecto sobre los espectros mecánicos es muy limitado, implicando variaciones del mismo orden que las causadas por un cambio del lote de preparación.

3.2 Comportamiento de flujo en cizalla estacionaria

Se han comparado las curvas de flujo resultantes de realizar ensayos en los reómetros Haake RS100 y RV20/CV100, utilizando sensores placa-placa rugosos, cono-placa y cilindros coaxiales (Mooney-Ewart) (Figura 1). Los resultados de ambos reómetros se superponen bien a pesar de que las historias de cizalla aplicadas han sido ligeramente diferentes. Además parecen indicar que no se producen efectos significativos de deslizamiento.

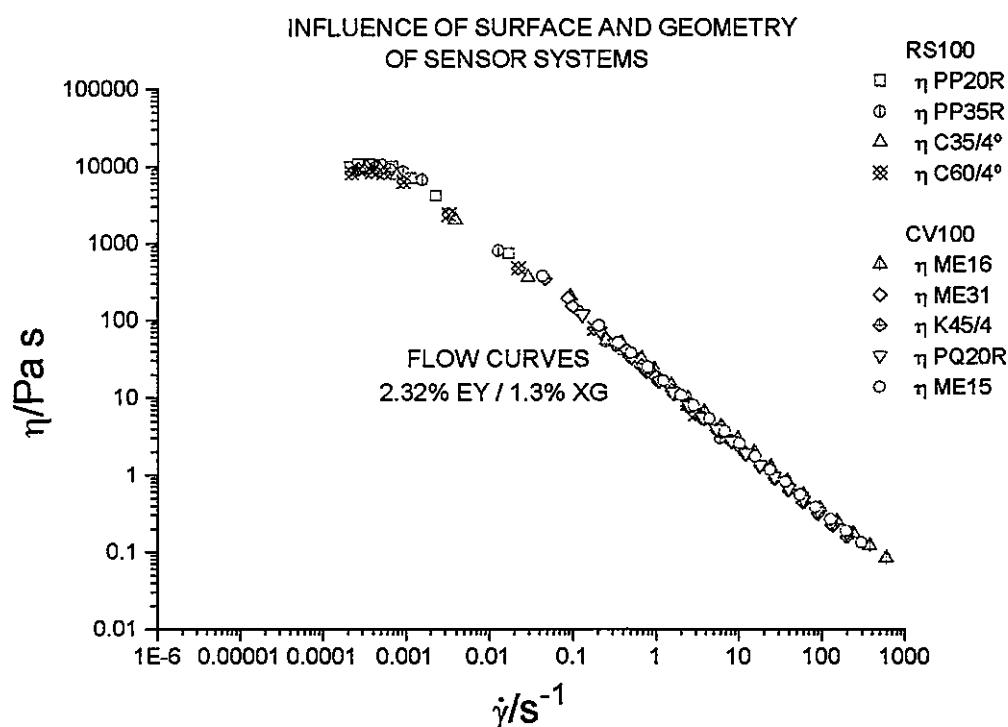


Figura 1

El intervalo de velocidades de cizalla de la curva anterior se ha podido ampliar superponiendo los resultados obtenidos con un cono-placa de bajo ángulo en un reómetro CS Carrimed y con un reómetro capilar a presión, alcanzándose prácticamente el régimen de viscosidad límite newtoniana a alta velocidad de cizalla. La curva de flujo completa abarca 11 décadas de

velocidad y se puede ajustar satisfactoriamente al modelo de Carreau-Yasuda (Figure 2).

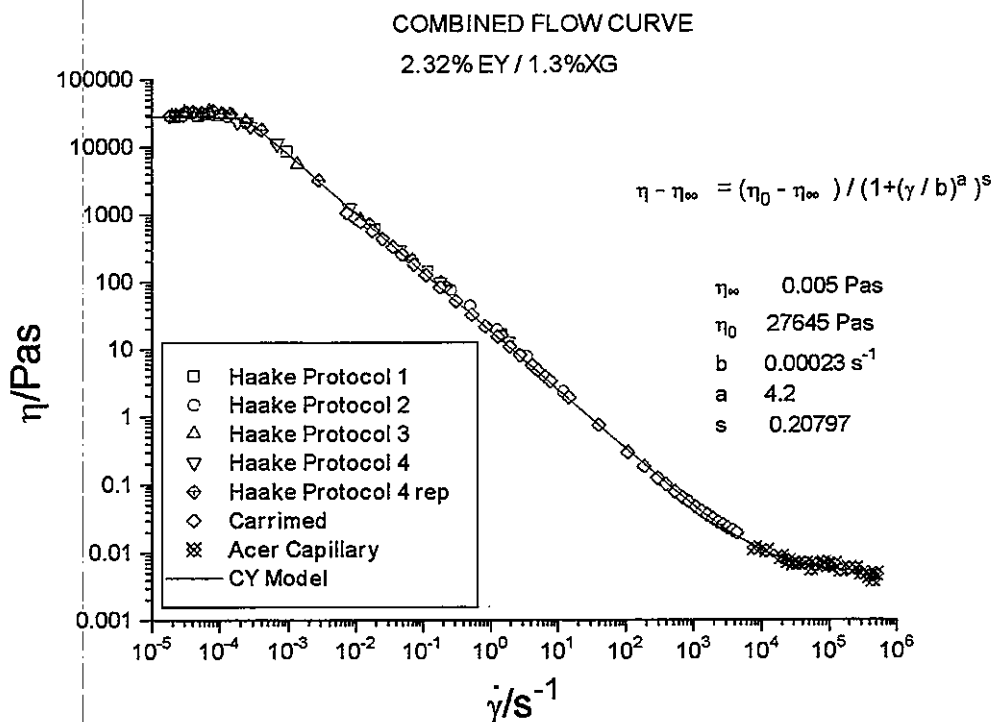


Figura 2

Obsérvese la excelente superposición de resultados obtenidos entre los reómetros de los dos laboratorios implicados y la fuerte caída de viscosidad con la velocidad de cizalla. La pendiente correspondiente a la zona descrita por la ley de la potencia es del orden de $-0,87$, un valor típico de geles débiles, como los formados por las dispersiones de goma xantana en agua^[4]. Este hecho es una primera indicación de que las propiedades de flujo de estas dispersiones parecen estar fundamentalmente controladas por las interacciones entre las macromoléculas de la goma xantana.

La influencia de la concentración de goma xantana se ha estudiado entre un 0,2% y un 1,6% en peso en dispersiones que contienen una concentración constante de yema del 2,3%(peso), mediante curvas de flujo a baja velocidad de cizalla. Los resultados obtenidos se han ajustado al modelo de Carreau-Yasuda (con $\eta_{\infty}=0$), habiéndose encontrado con el aumento de la concentración de goma xantana que a) la velocidad de cizalla crítica para el inicio de una respuesta no lineal disminuye progresivamente, b) η_0 aumenta potencialmente con un exponente de 3,6, valor típico para dispersiones concentradas de polisacáridos en el régimen semidiluido^[5] c) las pendientes en la zona en que se cumple la ley de la potencia aumentan entre $-0,48$ y $-0,89$.

Se ha estudiado la influencia de la temperatura entre 5 y 25°C, no habiéndose superado esta temperatura para evitar procesos de desnaturalización de las proteínas de la yema. La dependencia de la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla respecto a la temperatura es de tipo exponencial simple. Es decir, sigue una expresión tipo Arrhenius que permite estimar una energía de activación para el flujo viscoso, del mismo orden para muestras preparadas con el homogeneizador magnético (2351 cal/molg) que para las preparadas con el Ultraturrax (2506 cal/molg).

3.3 Comportamiento viscoelástico lineal dinámico

La influencia de la concentración de goma xantana, entre un 0,2% y un 1,6% en peso, en

dispersiones que contienen una concentración constante de yema del 2,3%(peso) se ha estudiado también mediante ensayos en cizalla oscilatoria de baja amplitud (Figura 3).

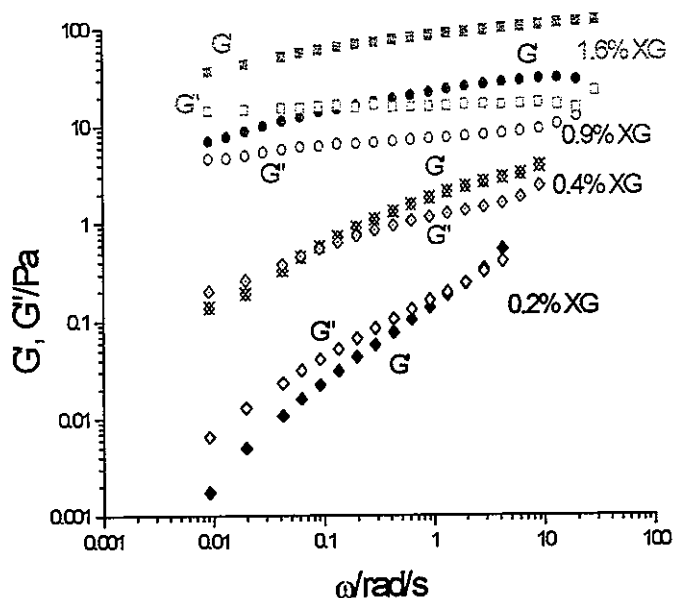


Figura 3

En la Figura 3 se observa como al aumentar ir aumentando la concentración de goma xantana se va produciendo un cambio progresivo en los espectros mecánicos. De hecho, se evoluciona de respuestas predominantemente viscosas, propias de sistemas fluidos, a respuestas predominantemente elásticas típicas de geles débiles. Obsérvese como se va produciendo un mecanismo de relajación progresivamente más lento, como demuestra la tendencia al descenso de la frecuencia que define el inicio de la zona de relajación terminal.

3.4. Cinética de recuperación estructural tras la imposición de cizalla

Se han realizado ensayos de crecimiento del esfuerzo a velocidad de cizalla fijada de $0,4s^{-1}$ en dispersiones que contienen una concentración fijada de goma xantana de 0,95% en peso y concentraciones de yema crecientes entre 0 y 2,85% en peso. En todos los casos se alcanza un máximo en la señal del esfuerzo tras el cual disminuye al aumentar el tiempo de cizalla hasta alcanzar un valor de equilibrio. Se ha definido la cantidad de sobreesfuerzo, Λ , de la siguiente forma:

$$\Lambda = (\sigma_{\text{MAXIMO}} - \sigma_{\text{EQUILIBRIO}}) / \sigma_{\text{EQUILIBRIO}}$$

La cinética de recuperación estructural se ha seguido representando la variación del cociente Λ_t/Λ_0 con el tiempo de reposo de la muestra antes de que se vuelva a imponer la velocidad de cizalla inicial. Λ_0 corresponde a la cantidad de sobreesfuerzo para la muestra fresca tras un tiempo de equilibrado de 20 minutos. Λ_t es la cantidad de sobreesfuerzo tras la reimposición de la velocidad de cizalla inicial ($0,4 s^{-1}$) después de un tiempo de reposo "t". Para estudiar la influencia del tiempo de reposo se utilizó cada vez una muestra fresca, a fin de evitar efectos mecánicos sobre unas muestra sometida a ensayos secuenciales y reducir el riesgo de secado en la misma.

Los resultados obtenidos se han ajustado a una función suma de dos ecuaciones cinéticas de primer orden:

$$\Lambda_i/\Lambda_0 = A[1-\exp(-k_1t)] + B[1-\exp(-k_2t)]$$

La cinética es bastante rápida por lo que k_1 es siempre mucho mayor que k_2 , entre 40 y 100 veces, aumentando con la concentración de yema. El coeficiente cinético k_1 aumenta con la concentración de yema: 0%: 0,104; 0,95%: 0,144; 1,9%: 0,218 y 2,85%: 0,244. Esto parece indicar que la velocidad de recuperación estructural aumenta con la concentración de yema, debido probablemente al efecto de una mayor concentración de gránulos de yema y de la concentración de macromoléculas en el medio continuo de la dispersión.

4. CONCLUSIONES

Las dispersiones estudiadas parecen consistir en suspensiones de partículas esféricas parcialmente destruidas y fragmentos de tamaño irregular, producidos como consecuencia probablemente del proceso de atomización de la yema, dispersas en un medio continuo no newtoniano. En el intervalo de composiciones estudiado, que es el correspondiente a formulaciones de mayonesas con bajo contenido en grasas, presentan una alta estabilidad frente a la separación de fases. Ensayos viscoelásticos dinámicos han demostrado que su estructura no sufre un proceso de envejecimiento rápido y que no se ha visto substancialmente afectada por el equipo de homogeneización utilizado. No parece que se produzcan efectos de deslizamiento durante el flujo. El comportamiento de flujo en 11 décadas de velocidad de cizalla se ha ajustado al modelo de Carreau-Yasuda, presentando la viscosidad límite newtoniana a baja velocidad de cizalla una dependencia potencial respecto a la concentración de goma xantana y dependencia tipo Arrhenius respecto a la temperatura. Se puede abarcar un amplio espectro de respuestas viscoelásticas dinámicas, controlando la concentración de goma xantana. La cinética de recuperación estructural tras cizalla es bastante rápida en las condiciones estudiadas, habiéndose ajustado a una función suma de dos ecuaciones cinéticas de primer orden.

La reología de estas dispersiones parece estar fundamentalmente controlada por la concentración de goma xantana, siendo el papel de la yema el de un relleno o carga en el sistema.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo es parte de un proyecto financiado por la CICYT (proyecto ALI-96 0892). Los autores quieren agradecer también la ayuda recibida dentro del programa de Acciones Integradas Hispano-Británicas (proyecto HB 96-0232).

6. REFERENCIAS

- [1] Dickinson E (1995) Recent Trends in Food Colloids en "Food Macromolecules and Colloids". E. Dickinson and D. Lorient (eds). The Royal Society of Chemistry.
- [2] Lillford P.J. y Norton I.T. (1992) Food Hydrocolloids: an end user's viewpoint en "Gums and Stabilizers for the Food Industry 6. G.O. Phillips, P.A. Williams y D.J. Wedlock (eds). Oxford University Press.
- [3] Da Silva J.A.L. y Rao M.A. (1992) Viscoelastic properties of Food Hydrocolloid Dispersions en "Viscoelastic Properties of Foods". M.A. Rao y J.F. Steffe (eds). Elsevier Applied Science.
- [4] Ross-Murphy, S. B. (1995) Structure-property relationships in food biopolymer gels and solutions. *J. Rheol.* 39:1451-1463.
- [5] Ross-Murphy, S. B. (1995) Rheology of Biopolymer Solutions and Gels en "New Physico-Chemical Techniques for the Characterization of Complex Food Systems". E. Dickinson (ed). Blackie Academic & Professional. Chapman & Hall.

INFLUENCIA DEL PROCESADO EN LA REOLOGÍA DE PRODUCTOS DE YEMA DE HUEVO.

A. GUERRERO¹, J. MIRANDA¹, P. PARTAL²

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Sevilla, 41012 Sevilla, España.

²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Huelva, 21819 Huelva, España.

RESUMEN

La principal aplicación industrial de la yema de huevo es la fabricación y la estabilización de emulsiones aceite en agua como mayonesas, aderezos de ensaladas y salsas. Los grandes complejos lipoproteicos son los responsables de las más importantes propiedades funcionales de la yema, tales como el poder emulsionante. El procesado de la yema puede reducir este poder por rotura de las lipoproteínas.

El objetivo del presente trabajo es investigar la influencia que tiene el proceso de secado por atomización (SDP) y la extracción de colesterol y lípidos (LCE) con CO₂ pseudocrítico, sobre las propiedades reológicas de la yema de huevo. Se investigaron variables como la concentración de sólidos (SC), la temperatura (T) y el porcentaje de extracción en colesterol (CEP) o la concentración proteica en base seca (PC).

SUMMARY

The primary industrial application of egg yolk is the manufacture and stabilisation of o/w emulsions such as mayonnaise, salad dressing and sauces. Large lipoprotein complexes provide the maximum functional properties, such as emulsifying capacity, to egg yolk. Processing of egg yolk may impair this capacity by disrupting these complexes.

The main objective of this work is to investigate the influence that spray-drying process (SDP) and lipid-cholesterol extraction (LCE) with pseudocritical CO₂ exert on rheological properties of egg yolk. Variables such as solid concentration (SC), temperature (T) and cholesterol extraction percentage (CEP) or dry basis protein concentration (PC) were investigated.

1. INTRODUCCIÓN

La yema de huevo es utilizada en la industria alimentaria, principalmente, para fabricar y estabilizar emulsiones aceite en agua, como mayonesas, aderezos de ensaladas y salsas. La alta estabilidad de las emulsiones y sus propiedades reológicas dependen de varios parámetros estructurales, referidos a la fase dispersa, a la interfase o a la fase continua. Además, el proceso de emulsificación y las propiedades finales de la emulsión están altamente influenciadas por la microestructura y las propiedades reológicas de la fase continua acuosa sobre la cual se añade la fase oleosa.

La yema de huevo nativa es una mezcla compleja de lípidos, proteínas y agua. Los lípidos constituyen un 33% del peso total de la yema de huevo mientras que las proteínas y el agua forman el 17 y 48%, respectivamente. Esencialmente, todos los lípidos están unidos con las

proteínas mediante enlaces no covalentes en forma de grandes complejos lipoproteicos^[1]. Estos complejos, relativamente frágiles, son los que proporcionan una mayor capacidad funcional a la yema de huevo. Sin embargo, ya que la yema de huevo nativa es microbiológicamente poco estable, es preciso utilizar algún proceso de secado (atomización) encaminado a la conservación de la yema de huevo para su aplicación alimentaria. Generalmente, los procesos de conservación perjudican la capacidad emulsionante de la yema de huevo por la posible rotura de los complejos lipoproteicos. El procesado de la yema puede producir algunos efectos no deseados en los ingredientes del huevo tales como oxidación de lípidos o desnaturalización de proteínas. Consecuentemente, tanto las características reológicas como las de emulsificación de la yema procesada deben diferir bastante de las correspondientes a la yema nativa.

La extracción supercrítica con dióxido de carbono ha sido investigada como un método de reducción del contenido en colesterol de la yema de huevo deshidratada^[2]. Este proceso supercrítico también extrae cantidades significativas de lípidos no polares, pero no parece extraer fosfolípidos. Sin embargo, bajo ciertas condiciones podría producirse la rotura de los complejos lipoproteicos.

En este trabajo se tratará de investigar la influencia que ejercen los procesos de atomización y extracción pseudosupercrítica sobre las propiedades reológicas de la yema reconstituida. Se llevó a cabo una comparación con el comportamiento reológico de la yema nativa y se estudiaron variables como la concentración en sólidos y la temperatura.

2. EXPERIMENTAL.

Las medidas reológicas se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado, Haake RS-100 (Karlsruhe, Alemania), usando sistemas sensores del tipo cono-placa y placa-placa. De esta forma, se obtuvieron propiedades tanto de flujo en estado estacionario como de viscoelasticidad lineal (cizalla oscilatoria y fluencia).

Se usaron tres tipos de yema: nativa (NY) con un 10% de sal; yema baja en colesterol y en lípidos (LFLC), reconstituida con agua hasta un 45% de sólidos; y yema deshidratada por atomización (SD), reconstituida al 45 y al 50%. Además, esta última yema fue usada junto con clara de huevo en polvo (reconstituida hasta un 12% de sólidos) para preparar mezclas que contenían un 40, 35, 30 y 25% de sólidos.

La yema LFLC fue obtenida a partir de la SD mediante un proceso de extracción pseudocrítica con CO₂ que se llevó a cabo en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla^[3].

3. RESULTADOS.

3.1. *Influencia de la concentración en sólidos.*

Se realizó un estudio para analizar la influencia de la concentración en sólidos reconstituyendo la yema deshidratada por atomización. Para ello se llevaron a cabo ensayos de cizalla oscilatoria, de flujo en estado estacionario y de fluencia o "creep".

Los ensayos de cizalla oscilatoria se realizaron dentro del intervalo viscoelástico lineal, el cual fue deducido a partir de barridos de esfuerzo. Como puede observarse en la Figura 1, un aumento en la concentración en sólidos produce un incremento en los valores de los módulos de almacenamiento (G') y pérdidas (G'') debido a un mayor grado de estructuración. El mayor aumento de estructuración se da sobre el 30% de sólidos. Por otro lado, los valores de G' siempre son mayores que los de G'' , lo cual indica un predominio del comportamiento

elástico sobre el viscoso. La única región que se observa claramente es la zona intermedia del espectro mecánico o zona "plateau" que se corresponde con la aparición en $G''(\omega)$ de un mínimo o de una zona con valores prácticamente constantes, acompañada de una disminución en la pendiente de G' , lo cual es indicativo de un alto grado de estructuración en las muestras. Aunque, el comportamiento que presentan las muestras del 35 al 50% es de un sistema mucho más estructurado que las concentraciones del 25 y 30% de sólidos.

También se estudió la influencia de la concentración en sólidos mediante ensayos de fluencia (Figura 2), para los cuales se determinó, previamente, el intervalo viscoelástico lineal. En todos los casos se observa una variación similar de la capacitancia con el tiempo. Inicialmente se produce una respuesta prácticamente instantánea seguida de un crecimiento no lineal de la capacitancia conforme aumenta el tiempo de cizalla, con una progresiva disminución de la pendiente de la curva $J(t)$. Tras un determinado tiempo de cizalla, que depende de cada concentración, la variación de la capacitancia con el tiempo es aproximadamente lineal. Se observa claramente que a medida que aumenta la consistencia de la muestra (aumento de la concentración) se produce un descenso de los valores de $J(t)$ y de la pendiente de la zona lineal.

La variación de la capacitancia con el tiempo puede ser descrita por el modelo de Kelvin-Voigt generalizado:

$$J(t) = J_g + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_i}} \right)$$

siendo J_g la capacitancia instantánea, η_0 la viscosidad newtoniana y τ_i los tiempos de retardación característicos del material. Han sido necesarios tan sólo dos términos exponenciales ($n=2$) para conseguir un ajuste satisfactorio (coeficiente de correlación mayor de 0,999) entre las curvas experimentales y el modelo, por lo que todas las concentraciones se han caracterizado mediante dos tiempos de retardación.

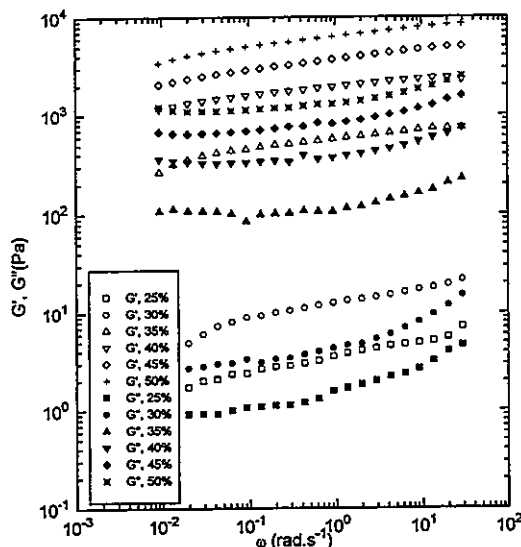


Figura 1. Variación en función de la frecuencia del módulo de almacenamiento y módulo de pérdidas, para sistemas de diferentes concentraciones, ($T=20^\circ\text{C}$).

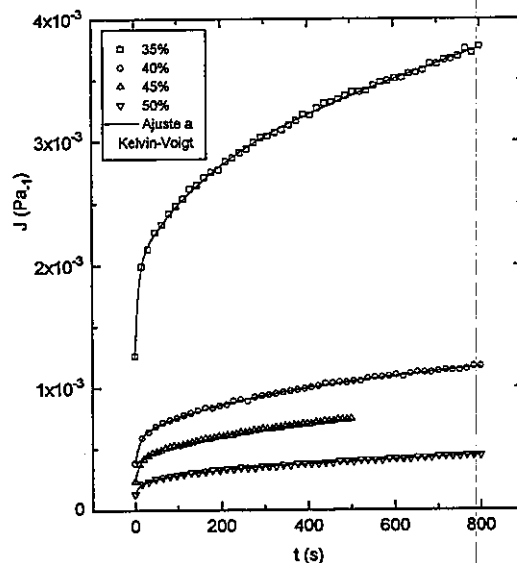


Figura 2. Curvas de fluencia de la yema deshidratada reconstituida a diferentes concentraciones de sólidos. Ajuste a Kelvin-Voigt ($T=20^\circ\text{C}$).

En la Figura 3 se observa como influye la concentración de sólidos y la velocidad de cizalla sobre la viscosidad. Puede observarse que un aumento de la concentración produce un

incremento de la viscosidad debido a un mayor entramado estructural. De esta forma, la variación que presenta la viscosidad, η , frente a la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, corresponde al comportamiento clásico de un fluido estructurado, presentando una tendencia a alcanzar una viscosidad límite, η_0 , a muy bajas velocidades, seguido, a partir de una velocidad de cizalla crítica, $\dot{\gamma}_c$, de un descenso prácticamente potencial de la viscosidad (región pseudoplástica), con una ligera tendencia a alcanzar una viscosidad límite, η_∞ , a altas velocidades únicamente para las concentraciones 25 y 30%. El flujo viscoso de las diferentes concentraciones se describe de manera satisfactoria mediante el modelo de Carreau (s es un parámetro relacionado con la pendiente de la región pseudoplástica):

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^2]^s}$$

Si $\eta_\infty = 0$ se obtiene una expresión útil cuando sólo se tiene una zona de viscosidad newtoniana y la región potencial, quedando:

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^2]^s}$$

La influencia que ejerce la concentración en sólidos sobre las propiedades reológicas puede resumirse en la Figura 4 en la que se representan tres parámetros obtenidos a partir de los tres tipos de ensayos realizados. Se observa claramente que el aumento del entramado estructural se produce aparentemente sobre el 30% de sólidos, ya que la zona plateau se extiende provocando un cambio en la evolución de los parámetros reológicos. Por otro lado, los valores obtenidos de η_0 a partir de ensayos de creep y de flujo son bastante similares. El valor de G_N^0 ha sido estimado a partir del módulo de almacenamiento, G' , para la frecuencia, ω_{\min} , en la que la tangente de pérdidas presenta un valor mínimo^[4]. Es decir:

$$G_N^0 = [G']_{\tan \delta \rightarrow \min}$$

Por otro lado, tanto la η_0 de flujo como la de fluencia se han obtenido a partir del ajuste a los modelos de Carreau y Kelvin-Voigt, respectivamente.

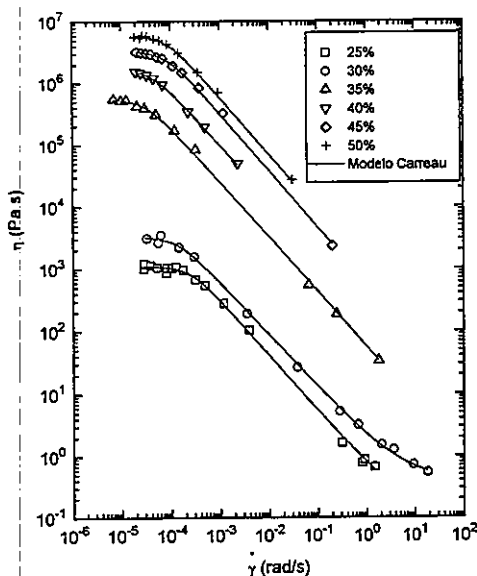


Figura 3. Variación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla y de la concentración. Ajuste al modelo de Carreau. (T=20°C)

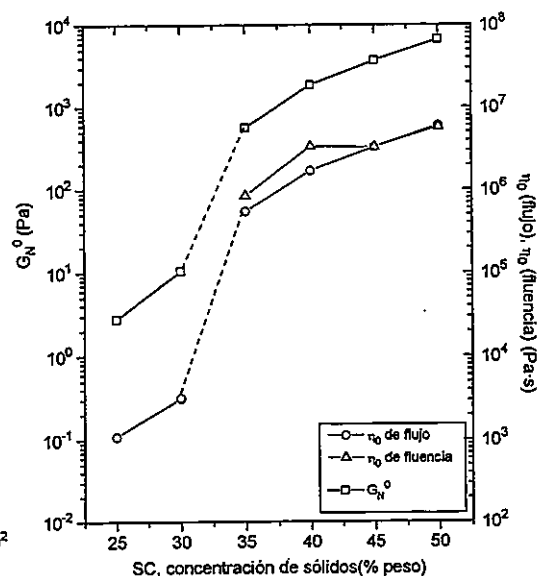


Figura 4. Evolución del módulo plateau y la viscosidad a baja velocidad de cizalla con la concentración en sólidos de la yema de huevo reconstituida. (T=20°C)

3.2. Influencia del grado de extracción en colesterol y en lípidos.

Se reconstituyeron al 45% en sólidos yemas con diferente grado de extracción en colesterol y en lípidos. Es evidente que a medida que aumenta el grado de extracción se incrementa el contenido proteico de la muestra. Para ver la influencia del grado de extracción se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria y de flujo en estado estacionario.

Como se observa en la Figura 5 un aumento en el porcentaje de extracción no altera la forma de la curva de flujo. Sin embargo la viscosidad aumenta debido a un incremento en la concentración proteica que provoca un mayor entramado estructural. El modelo de Carreau describe satisfactoriamente el flujo viscoso de las distintas yemas estudiadas.

En la Figura 6 se representa la variación del módulo plateau y la viscosidad newtoniana con la concentración proteica. Ambos parámetros se calcularon de la forma que se explicó anteriormente. En general, estos dos parámetros crecen con el grado de extracción en colesterol o la concentración proteica. Aunque el mayor aumento se produce alrededor del 50% de concentración proteica.

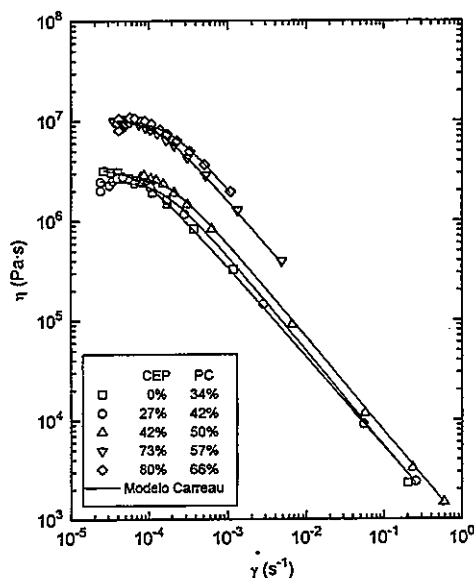


Figure 5. Curvas de flujo en función del porcentaje de extracción en colesterol. Ajuste al modelo de Carreau. (45% en sólidos y 20°C).

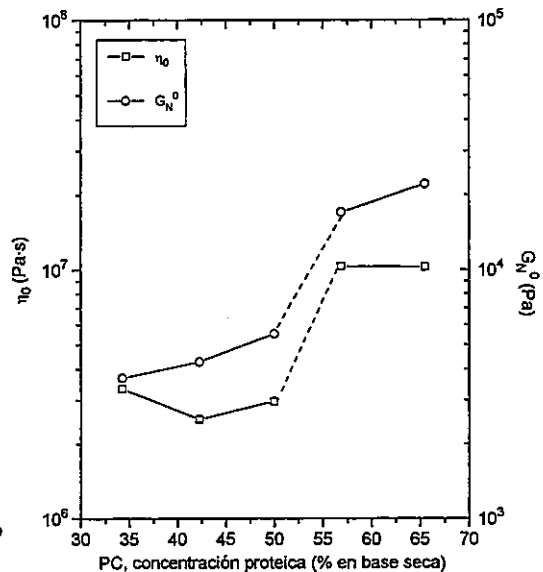


Figura 6. Evolución de la viscosidad newtoniana y del módulo plateau de las yemas bajas en colesterol y en lípidos, reconstituidas al 45% en sólidos y 20°C.

3.3. Influencia de la temperatura.

Para ver el efecto que ejerce la temperatura sobre las propiedades reológicas se reconstituyó la yema deshidratada hasta el 45% en sólidos y se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria. A partir de éstos se calculó el módulo plateau de la forma descrita anteriormente. Como se observa en la Figura 7 la temperatura no ejerce una gran influencia sobre G_N^0 . A temperaturas intermedias este parámetro es prácticamente constante, aunque, en general, tiene cierta tendencia a disminuir, con la excepción de la temperatura de 50°C donde se da un aumento debido probablemente a la gelificación, en parte, de las proteínas de la yema.

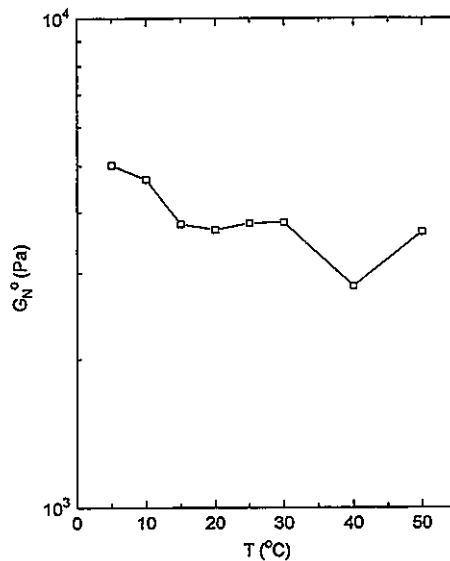


Figura 7. Evolución del módulo plateau con la temperatura de la yema deshidratada, reconstituida al 45% en sólidos.

3.4. Influencia del procesado.

En este apartado se estudió la influencia que la deshidratación por atomización y la posterior extracción de colesterol y lípidos con CO₂ pseudocrítico sobre las propiedades reológicas. Para ello se realizaron ensayos de cizalla oscilatoria y de flujo sobre las yemas nativa, deshidratada y baja en colesterol, éstas dos últimas reconstituidas al 45% en sólidos.

En la Figura 8, se observa la gran influencia de la deshidratación, que hace que se pase de una yema nativa en la que predomina la componente viscosa (G'') a una yema deshidratada

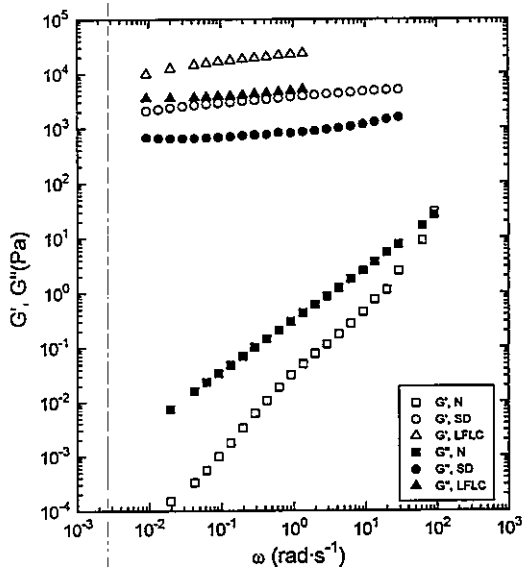


Figura 8. Evolución del módulo de almacenamiento y pérdidas para las yemas nativa, deshidratada y baja en colesterol y en lípidos, 45% en sólidos y 20°C.

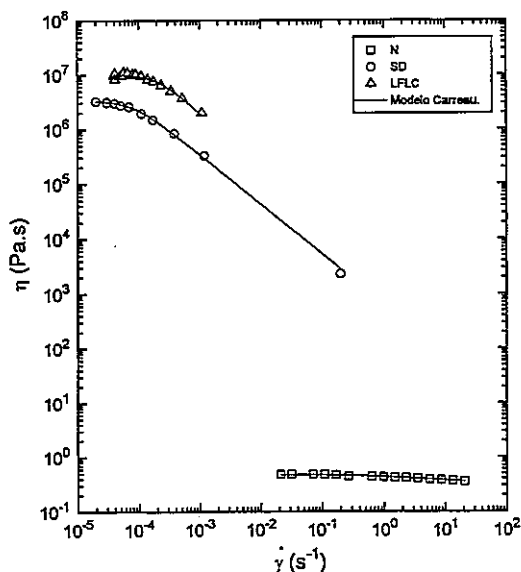


Figura 9. Evolución de la viscosidad con la velocidad de cizalla para las diferentes yemas reconstituidas al 45% en sólidos y 20°C. Ajuste al modelo Carreau.

reconstituida en la que predomina la componente elástica (G'). Además, los valores de G' y G'' son mucho mayores para la yema deshidratada. Por otro lado, el único efecto de la extracción en colesterol respecto a la deshidratación es el aumento del nivel de G' y G'' .

En las Figura 9 se presenta el comportamiento en flujo estacionario de las diferentes yemas estudiadas. Aunque las yemas nativa y deshidratada presentan un comportamiento viscoso similar (ambas siguen el modelo de Carreau), puede observarse el gran efecto que produce la deshidratación sobre el de la yema nativa tanto en el valor de la viscosidad límite newtoniana ($0,465$ y $3,33 \cdot 10^6$ Pa·s para la yema nativa y deshidratada, respectivamente) como en la pendiente de la zona pseudoplástica ($0,032$ y $0,45$, respectivamente). Por otro lado, el efecto de la reducción en colesterol y en lípidos es menor y consiste en un aumento de la viscosidad debido al mayor contenido proteico que provoca una mayor estructuración^[5]. El modelo de Carreau describe de manera satisfactoria el flujo viscoso de las diferentes yemas.

4. CONCLUSIONES.

La desnaturalización de las proteínas, que se produce durante el secado por atomización de la yema de huevo, da lugar a un cambio en las propiedades reológicas de los sistemas, pasando de un comportamiento tipo fluido, en las muestras NY, a un comportamiento tipo gel, en las muestras DY. Así, el desempaquetamiento de las proteínas promueve la formación de un entramado tipo gel.

Un aumento de la concentración de sólidos da lugar a un importante aumento de las propiedades viscoelásticas y viscosas del material. Por el contrario, la temperatura solamente ejerce una ligera influencia sobre el comportamiento viscoelástico lineal de las muestras DY. Sin embargo, un aumento del grado de desnaturalización de las proteínas parece tener lugar a la temperatura más alta estudiada.

La extracción de colesterol (y de lípidos) de la yema de huevo produce un aumento en las funciones viscoelásticas y en las propiedades de flujo, los cuales están relacionados con el aumento de la concentración de proteínas. Estos resultados confirman la escasa contribución de los lípidos a la microestructura del sistema.

5. REFERENCIAS

- [1] Burley RW, Vadehra DV (1989) *The Avian Egg: Chemistry and Biology*, John Wiley and Sons. Nueva York.
- [2] Fronning GW, Wehling RL, Cuppett SL, Pierce MM, Niemann L, Siekman DK (1990) *J. Food Sci.* 55:95-98.
- [3] Moraga JM, Cota JA, Roselló A (1996) VII Congreso Internacional de Ingeniería Química del Mediterráneo (Barcelona), Abstracts: P.3.18, pag. 88.
- [4] Wu S (1989) *J. Polym. Sci.* 27:723-741.
- [5] Bringe NA, Cheng J (1995) *Food Technol.* 5:94-106.

UTILISATION D'UN MELANGEUR INTERNE POUR L'EVALUATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE EN CISAILLEMENT DE FLUIDES AGRO-ALIMENTAIRES A BASE D'AMIDON.

C. CARROT*, J. GUILLET*, G. ROMAZINI**, J.M. BOUVIER**

*Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, Université Jean Monnet, 23, Rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint Etienne Cedex 2, France.

**Cleextral, 1 Rue du Colonel Riez, BP10, 42702 Firminy Cedex, France.

RESUME

Un malaxeur interne a été utilisé pour étudier le comportement rhéologique d'amidon de maïs. La mesure du couple lors du malaxage en conditions contrôlées d'humidité, de vitesse et de température a permis d'établir une loi de comportement mettant en évidence l'influence des divers paramètres entre 20 et 35% d'humidité, 70 et 90°C et de 1 à 100s⁻¹. Pour ces conditions relativement douces de traitement, l'énergie mécanique fournie n'a qu'un effet secondaire après la plastification du produit, cet effet n'est pas visible sur le comportement rhéologique mais montre une modification mineure de la structure du produit plastifié détectable par calorimétrie différentielle.

SUMMARY

An internal mixer was used as a tool for the analysis of the rheological behaviour of maize starch. Measuring the torque during the mixing stage in controlled moisture, temperature and speed conditions enabled to obtain a viscous law which shows the influence of these parameters between 20 and 35% of water content, 70 et 90°C and from 1 to 100s⁻¹. Under these relatively soft conditions, the mechanical energy only has a secondary influence which is not displayed on the rheology of the material. It can only be detected as a minor change of the structure of the material through differential scanning calorimetry.

1. INTRODUCTION

Parmi les biopolymères utilisés en agro-alimentaire, l'amidon de maïs représente sûrement le composé le plus largement répandu. Sucre complexe, l'amidon est un mélange de deux composés polymères: l'amylose de structure linéaire et l'amylopectine de structure ramifiée, les proportions, les masses et les architectures moléculaires dépendant de son origine. A l'état natif, ces composés forment des grains semi-cristallins dans lesquelles les cristallites sont formés de chaînes courtes d'amylopectine et d'amylose en double hélice, la majeure partie de l'amylose et les chaînes longues ramifiées d'amylopectine constituant la phase amorphe [1].

La mise en forme de l'amidon lors d'opérations de cuisson-extrusion s'accompagne d'un ensemble de transformations structurales affectant en retour son comportement rhéologique et donc le cycle de mise en oeuvre lui-même. En particulier, le biopolymère va passer par trois états successifs : natif, gélatinisé et dextrinisé et leurs intermédiaires sous l'influence de la température et du cisaillement en présence d'humidité [2, 3].

La gélatinisation correspond à la disparition de la structure cristalline et granulaire soit par l'influence de l'eau et de la température (gonflement et libération des macromolécules aux fortes teneurs en eau), soit par l'influence des contraintes mécaniques (faibles teneurs en eau). Dans ce dernier cas l'énergie mécanique spécifique est prise comme estimateur de l'intensité du traitement thermomécanique mais sépare mal les effets thermiques et mécaniques fortement couplés.

La dextrinisation correspond à la dépolymérisation des molécules avec diminution de la masse moléculaire.

La compréhension des phénomènes intervenant lors de ces différentes étapes implique que l'on conduise simultanément des études de morphologie, de structure et de rhéologie sur un matériau ayant subi un cycle thermo-mécanique bien défini. La difficulté majeure consiste donc à réaliser avant toute mesure rhéologique ou toute étude structurale un traitement contrôlé. Les mesures réalisées et données dans la littérature utilisent pour ce faire diverses méthodes :

- rhéométrie capillaire après application d'un précisaillement contrôlé (rhéoplast) [4],
- utilisation de filières rhéomètres en tête d'extrudeuse [5].

Le travail présenté ici se propose de réaliser des mesures du comportement rhéologique d'amidon lors de l'opération de plastification et de malaxage dans un malaxeur interne Haake. Les mesures simultanées de la vitesse de rotation et du couple permettent de recalculer la courbe d'écoulement du matériau. Les résultats sont présentés pour des pourcentages d'humidité entre 20 et 35 % et des températures entre 70 et 100°C. Dans ces domaines de température et d'humidité, l'influence du traitement mécanique semble mineure. Des échantillons ont par ailleurs été prélevés à différents instants au cours du malaxage et analysés par calorimétrie différentielle.

2.RESULTATS

2.1. Conditionnement des échantillons

L'amidon de maïs sous forme de semoule est additionné d'eau au pourcentage désiré en tenant compte de la teneur naturelle en eau, la semoule hydratée est ensuite maintenue en sachet étanche à température ambiante pendant 24 heures pour permettre l'équilibrage en eau et l'homogénéité des échantillons. Le contrôle de la teneur réelle en eau est réalisé avant les essais rhéologiques par pesée avant et après étuvage à 130°C.

2.2. Mesures rhéologiques au malaxeur

La figure 1 présente la chambre du malaxeur Haake réglée en température par trois zones de chauffe et par une circulation de fluide avec échangeur dans la zone centrale. Cette régulation permet de contrôler les autoéchauffements liés aux fortes viscosités des fluides étudiés. La figure 2 présente un enregistrement effectué sur un échantillon à différentes vitesses. Après

un pic initial de plastification, des mesures à différentes vitesses de rotation de 128 à 4 t/min ont été réalisées sur le même échantillon. Les valeurs de couple sont prises à l'obtention du plateau stable pour chaque vitesse. Ces mesures ont ensuite été répétées pour des vitesses croissantes et les valeurs initiales de couple sont retrouvées indiquant le peu d'influence de l'énergie mécanique dans ce domaine de température et de taux d'humidité. Le graphe de températures donne une idée du contrôle des autoéchauffements, la déviation de température ne dépassant pas $\pm 0.5^\circ\text{C}$

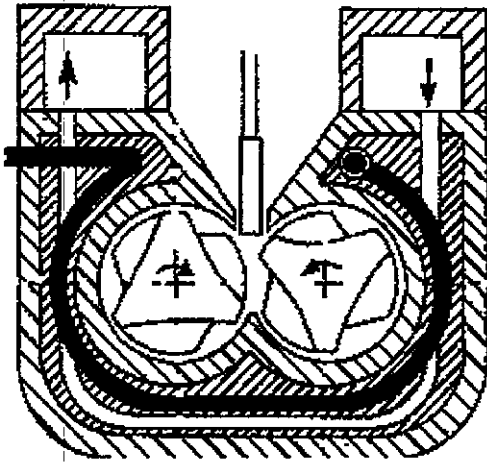


Figure 1 : Chambre de malaxage avec circulation de fluide et trois zones de chauffe.

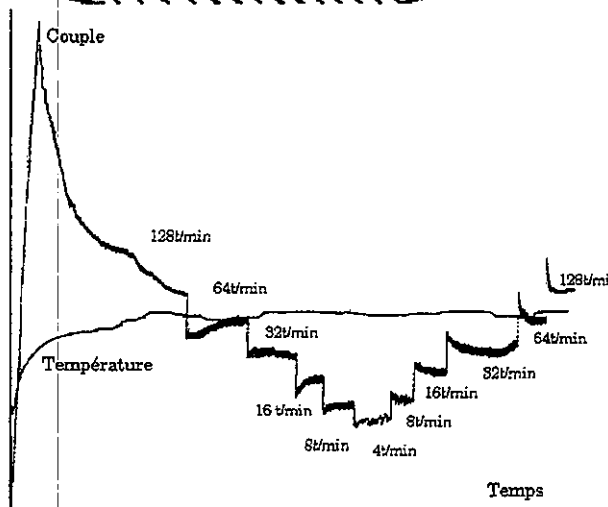


Figure 2 : Enregistrement typique de couple et température.

Les données de couple sont utilisées pour obtenir les courbes d'écoulement. Des comparaisons entre les résultats de graphe vitesse/couple et les courbes d'écoulement de polymères newtoniens (PP) et avec un comportement en loi puissance (ABS) ont permis d'établir les correspondances empiriques suivantes :

$$\dot{\gamma} = 1.05N \quad (1)$$

et

$$\tau = 40000C \quad (2)$$

où le couple C est en mkg,
la vitesse de rotation N est en tours par minute,
le gradient de vitesse est en s^{-1} ,
la contrainte en Pa.

La figure 3 présente les résultats obtenus pour trois températures (70, 80, 90°C) avec un taux d'humidité de 31%. Le comportement est fortement pseudoplatique et thermodépendant mais il reste classique et celui observé pour des polymères fondus. L'application de la superposition temps température est possible et donne une énergie d'activation (pour les facteurs de translation) à 90°C de 85 kJ/mole. La figure 4 montre le résultat de cette superposition à 90°C pour trois semoules avec des taux d'humidité différents (23.5, 27.5 et 31% d'humidité).

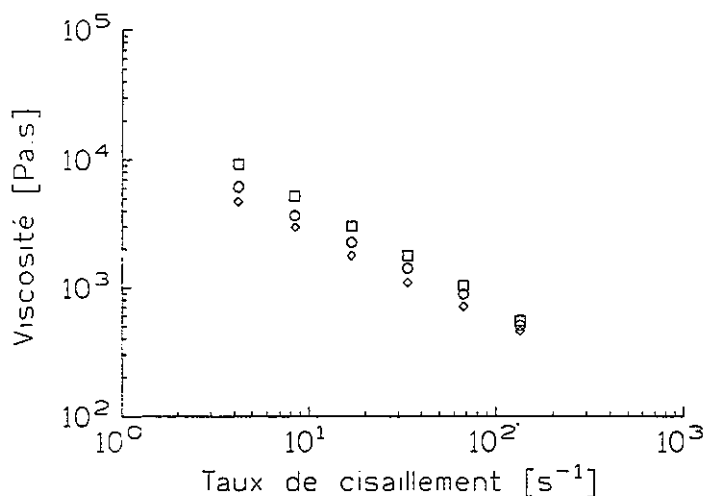


Figure 3 : Courbes d'écoulement d'une semoule à 31% d'eau et à trois température (□ : 70°C, O : 80°C, ◇ : 90°C).

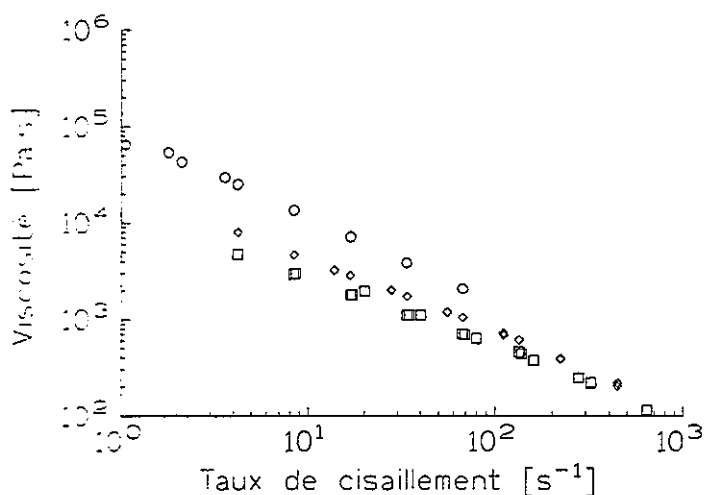


Figure 4 : Courbes d'écoulement à 90°C et trois taux d'humidité (O : 23.5%, ◇ : 27.5%, □ : 31%).

Une superposition temps-taux d'humidité est possible pour ces systèmes et permet d'obtenir la courbe d'écoulement de la figure 5. La courbe en trait plein représente une loi de Carreau pour la viscosité selon :

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = \frac{6.61 \cdot 10^6 \cdot f(T) \cdot g(H_2O\%)}{1 + [175 \cdot f(T) \cdot g(H_2O\%) \dot{\gamma}]^{0.80}} \quad (3)$$

$$f(T) = \exp\left\{\frac{85000}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{363}\right)\right\} \quad (4)$$

$$g(\text{H}_2\text{O}\%) = \exp\{0.91(23.5 - \text{H}_2\text{O}\%)\} \quad (5)$$

Pour des gradients de vitesse élevés, l'énergie d'activation apparente devient égale à 17kJ/mol et le comportement très pseudoplastique est du type loi puissance avec un indice d'écoulement de 0.2.

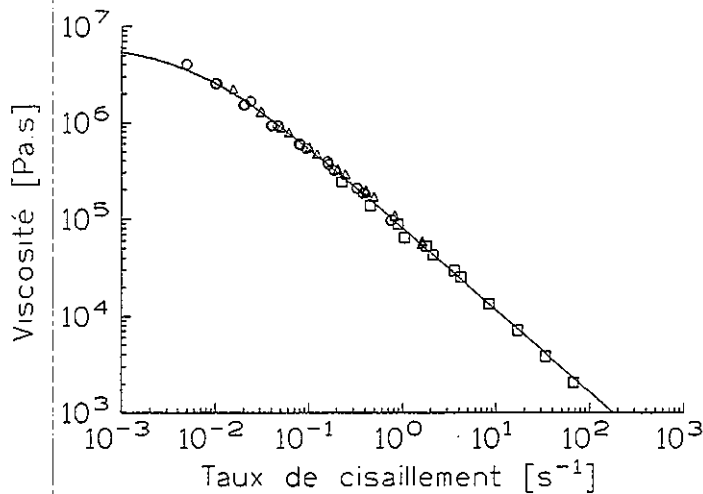


Figure 5 : Courbe d'écoulement à 90°C et 23.5% d'humidité

Ainsi la possibilité d'une telle superposition montre que, pour ces conditions modérées de transformation, la dépendance du comportement rhéologique vis à vis du traitement mécanique antérieur reste faible.

2.3. Mesures calorimétriques différentielles

Des mesures de calorimétrie différentielle sur des échantillons prélevés à différents temps de malaxage à 95°C, 64 tours/min. dans le cas d'une semoule contenant 25% d'eau (figure 6) montrent que la cristallinité reste faible. Le pic de fusion de l'eau disparaît dès le premier stade du mélange alors que celui de vaporisation devient de plus en plus faible. Ce pic est d'ailleurs initialement décalé à 110°C indiquant que l'eau est fortement liée dans le matériau. Un pic de fusion de l'amidon associé à l'eau apparaît alors à 150°C, ce pic est quadruple puis unique laissant supposer une homogénéisation des structures cristallines. Des résultats identiques ont été obtenus à 85°C.

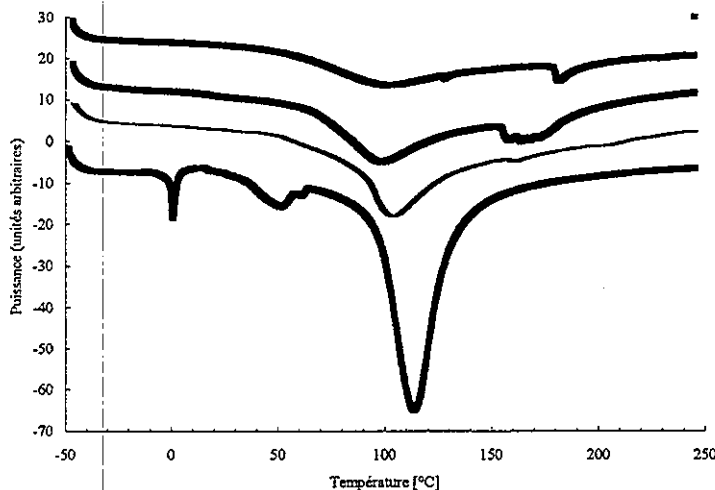


Figure 6 : Endothermes obtenus par calorimétrie différentielle sur une semoule à 25% d'eau et en cours de malaxage à 95°C, 64 tours/min. (de bas en haut : 0 min., 5min., 10 min., 15 min.).

3.CONCLUSIONS

Des mesures du comportement rhéologique d'amidon lors de l'opération de plastification et de malaxage dans un malaxeur interne ont montré la possibilité d'obtenir une courbe d'écoulement maîtresse par superposition temps-température-humidité entre 70 et 90°C, 23 et 30% d'humidité. Ce résultat et la reproductibilité des mesures après un traitement mécanique de malaxage indiquent que l'influence du passé mécanique est mineure pour ces conditions douces de transformation. L'analyse calorimétrique montre que les échantillons prélevés en cours de malaxage ne présentent qu'une faible cristallinité et que les structures se perfectionnent au cours du traitement. L'eau devient très fortement liée au sein du matériau et les endothermes de fusion et de vaporisation deviennent difficilement observables.

4.REFERENCES

- [1] Blanshard J.M.V. (1997) Starch :What starch is, Structure of the granule, Comparative properties of wheat, corn and potato. Practical Extrusion Workshop, Nottingham, 15 avril 1997.
- [2] Collona P., Bulleon A. (1994) « Transformations structurales de l'amidon » dans « La cuisson-extrusion » par P.Colonna et G. Della Valle, Lavoisier Tec&Doc, p18-43.
- [3] Gomez M.H., Aguilera J.M. (1983) Changes in the starch fraction during extrusion cooking of corn. J.Food Science 48 : 378.
- [4] Vergnes B., Villemaire J.P., Colonna P., Tayeb J. (1987) Interrelationships between thermomechanical treatment and macromolecular degradation of maize starch in a novel rheometer with preshearing. J. Cereal Sci. 5 :189-202.
- [5] Wang S.M., Bouvier J.M., Gelus M. (1990) Rheological behaviour of wheat flour dough in twin screw extrusion. International Journal of food Science and Technology 25 : 129-139.

RHEOLOGIE DES PATES DE FARINE

C. DERAÏL, L. KERLO

Groupe de Recherche en Agroindustrie sur les Produits, Procédés et leur Environnement
Ecole Supérieure d'Agriculture d'Angers, 55, Rue Rabelais 49000 ANGERS
G. MARIN

Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels
Université de Pau et des Pays de l'Adour, Avenue de l'université 64000 PAU

RESUME

Les propriétés rhéologiques des pâtes de farine de blé sont très importantes dans la mise en œuvre de la panification industrielle ou dans la fabrication biscuitière entre autres. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet du pourcentage d'eau (P) dans les pâtes sur les propriétés viscoélastiques obtenues en cisaillement plan-plan. Nous montrons qu'il est possible de fabriquer une courbe maîtresse pour des pourcentages allant de 41 à 51% d'eau par une translation verticale des courbes des modules G' et G'' en fonction de la pulsation ω . L'évolution de $\tan \delta$ en fonction de la pulsation ω montre un changement de comportement aux alentours de 2 rad/s difficilement décelable sur les courbes d'évolution des modules. Nous montrons qu'en utilisant un mode de préparation simple et en travaillant avec un minimum de sécurité sur les paramètres importants (temps de pétrissage, temps de repos), cette courbe maîtresse permet de tirer des lois de comportements simples pouvant être intéressantes pour un contrôle routinier des propriétés viscoélastiques.

ABSTRACT

The rheological properties of wheat flour doughs are very important in bread and biscuit industrial using. In present work, we studied the effect of water content (P) in the melt flour + water on the viscoelastic properties obtained in shear plate-plate. We show in this paper that it is possible to obtain a master curve for a range of water content included between 41 and 51 % by a vertical translation of G' and G'' curves versus the pulsation ω . The evolution of $\tan \delta$ versus pulsation ω exhibits a change in the behaviour of melts around 2 rad/s which is not seen on the G' and G'' (ω) curves. We show that with a very simple mode of preparation and by working with the respect of all important parameters (mixing and rest times) we are able to propose a master curve permitting the calculus of simple behaviour laws which are interesting for industrial controls.

I - INTRODUCTION

Dans le domaine des pâtes, des principes de détermination du comportement rhéologique existent depuis le début du siècle. Ils sont adaptés, en général, à un mode de fabrication particulier et donnent des résultats devant être lus de manière empirique. Ainsi, un des plus

utilisés dans le domaine de la boulangerie est l'extension biaxiale par l'intermédiaire d'un appareillage maintenant classique, l'Alvéographe Chopin ⁽¹⁾. Dans le milieu industriel, c'est un indicateur de l'aptitude boulangère des farines. Pourtant, depuis quelques années, le milieu agro-alimentaire tente de mieux caractériser les pâtes et on observe une recrudescence de l'intérêt pour la rhéologie, particulièrement pour des caractérisations élongationnelles ⁽¹⁾. Dans le même ordre d'idée, on commence également à s'intéresser aux propriétés adhésives des pâtes de farine ⁽²⁾ afin de mieux comprendre les problèmes rencontrés sur les chaînes de fabrication (collant, filant...). La rhéologie et l'adhésion sont deux domaines bien développés pour les polymères de synthèse. On démontre que la relation entre les deux est forte ⁽³⁾. Le désir de développer des méthodes de fabrication toujours plus fiables dans un domaine où la qualité de la matière première est variable entraîne des laboratoires à se pencher sérieusement sur la caractérisation rhéologique et adhésive des pâtes de farine.

L'objectif de notre travail est de mettre en œuvre des tests simples permettant de caractériser les comportements rhéologique et adhésif des pâtes de farine. Cet objectif a été motivé afin d'être en mesure de proposer aux industriels des tests fiables, simples à mettre en œuvre et ne nécessitant pas une batterie importante de matériel. Ainsi, nous voulons mettre en œuvre des essais pouvant faire "parler" le matériau sous différentes sollicitations mais avec un nombre limité de géométries de mesure. Les résultats présentés ici sont la première phase de notre travail qui consiste à mettre en place des lois de comportement des mélanges farine + eau. Nous avons dégagé des relations simples permettant de mieux comprendre l'effet du pourcentage d'eau dans le mélange.

2 - DESCRIPTION DU MATERIEL ET DU PRODUIT

2 - 1- Mesures des propriétés rhéologiques en cisaillement plan-plan

Les propriétés viscoélastiques des mélanges ont été évaluées par spectrométrie mécanique en cisaillement simple et en géométrie plan-plan. Nous avons utilisé un Dynamic Stress Analyser de la société Rheometric France, sur lequel le plateau supérieur transmet un couple sinusoïdal à la pastille de produit. La mesure de la déformation résultante permet de calculer le module complexe G^* puis la partie réelle G' et la partie imaginaire G'' .

Nous avons choisi un mode plan-plan en cuvette (figure n°1). Des essais ont été réalisés avec utilisation d'huile afin d'empêcher les départs d'eau au cours de l'expérience. Cependant, l'huile ne nous permettait pas d'avoir des résultats fiables à cause d'une absorption de celle-ci par la farine pour une huile plutôt liquide ou un frottement trop important sur les plateaux pour les huiles plus pâteuses. Après expérimentation, nous n'avons plus utilisé d'huile et avons préféré travailler sur une gamme de pulsations permettant des durées d'expérience limitées pendant lesquelles le départ d'eau est négligeable.

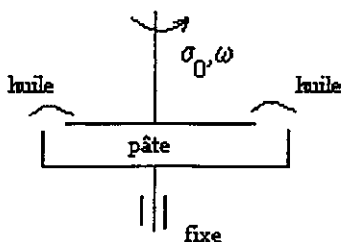


Figure n°1 : plan-plan cuvette. Les départs d'eau peuvent être limités par dépôt d'huile sur les bords du plan supérieur.

2 - 2 - Les mélanges farine+eau

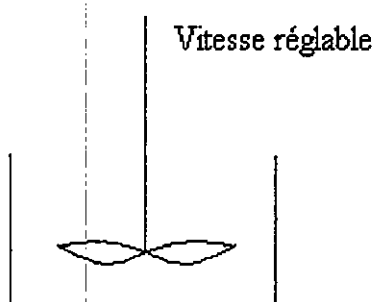
Nous avons travaillé sur une farine de panification de type 55 (mi-crème), fournie par la CAVAL et dont la composition précise est donnée dans le tableau n°1. Un seul sac a été utilisé et nous avons fait l'hypothèse que sur la durée de l'étude la farine n'évoluait pas de manière significative.

Glucides (dont l'amidon) : 68 à 72%
Eau : 14 à 16%
Protéines (dont le gluten) : 8 à 12%
Lipides : 1.2 à 1.4%
Minéraux : 0.5 à 0.6%
Vitamine (B, PP, E) : traces

Tableau n°1 : composition de la farine de blé utilisée dans cette étude.

Les mélanges farine + eau ont été préparés en utilisant un système simple d'hélice afin de s'affranchir de matériel lourd (pétrin). Un des objectifs est de retrouver des propriétés rhéologiques similaires à la préparation dans un pétrin de laboratoire (VMI, type labo 25) sans utiliser la quantité importante de farine imposée par ce matériel. Ce mode de préparation doit être rigoureusement répété afin d'obtenir des propriétés identiques à chaque préparation. La figure n°2 reprend les quantités et les temps à respecter pour la préparation des échantillons. Nous noterons P la quantité d'eau dans le mélange, P variant de 41 à 51 %.

Le problème important rencontré dans le domaine des pâtes est le respect de l'hydratation tout au long de l'expérience. Ainsi, nous avons scrupuleusement respecté le mode de préparation puis laissé reposer la pâte dans une boîte de pétri afin de garder cette hydratation constante. Nous verrons dans la partie suivante que nous avons respecté des temps d'expérimentation courts afin d'éviter le dessèchement au cours de l'expérience.



Peser 18g d'eau
Ajouter 22g de farine pour obtenir un mélange de masse totale 40g
Pétrir à 50 tr/min, pendant 10 minutes
Déposer le mélange dans une boîte de pétri
Laisser reposer durant 15 minutes à température ambiante.

Figure n°2 : Mode de préparation des mélanges farine+eau (exemple pour un mélange à 45% d'eau). Les temps de pétrissage et de repos sont strictement respectés.

3 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans un premier temps, nous nous sommes assurés de la reproductibilité du mode de préparation. Compte-tenu des différents paramètres de préparation qui affectent les propriétés des pâtes, nous estimons que cette reproductibilité est assurée à 15% près.

3 - 1 - Détermination du domaine de linéarité

Avant toute expérience, nous avons défini la zone de linéarité des mélanges. Ce domaine est très restreint. Cependant, il a été montré que, jusqu'à une déformation comprise

entre 10 et 20%, la forme du signal réponse reste sinusoïdale ⁽⁴⁾. La figure n°3 montre l'évolution des modules G' et G'' dans ce domaine linéaire et au-delà, pour $P=45\%$. Les valeurs de déformation pour nos mélanges se situent, suivant la quantité d'eau, entre 0.04 % et 0.25 %. Ceci est tout à fait en accord avec la bibliographie ⁽⁵⁾.

Pour la suite, toutes les expériences seront menées dans ce domaine de linéarité.

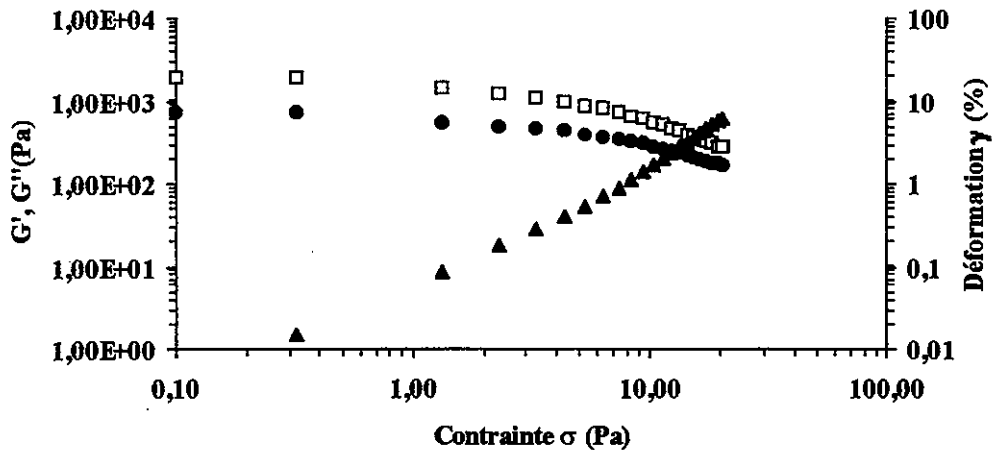


Figure n°3 : Détermination du domaine de linéarité pour un mélange à 45% d'eau pour une pulsation $\omega = 1 \text{ rad/s}$. \square : G' , \bullet : G'' , \blacktriangle : γ .

3 - 2 - Etude de l'effet du pourcentage d'eau

L'évolution des propriétés viscoélastiques est représentée sur les figures n°4 et 5. On constate que plus le pourcentage d'eau est important, plus les niveaux des modules sont faibles. On observe également que l'évolution est identique quel que soit P et que le module G' est toujours supérieur au module G'' . A ce titre, nous nous focaliserons sur la gamme de pulsation 0.1 à 10 rad/s puisqu'au delà, le comportement semble différent avec un changement de pente des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Les temps d'expériences sont tous inférieurs à 10 minutes, durée permettant de n'avoir aucune modification des propriétés, notamment par le départ d'eau.

Les expressions de G' et G'' en fonction de la pulsation ω pour chacune des teneurs en eau sont de la forme loi puissance :

$$\begin{aligned} G' &= A' \omega^\alpha \\ G'' &= A'' \omega^\beta \end{aligned} \quad [\text{eq.1}]$$

Les valeurs de α et de β sont constantes quelle que soit la valeur de P :

$$\begin{aligned} \alpha &= 0,188 \text{ (écart-type} = 0,012) \\ \beta &= 0,162 \text{ (écart-type} = 0,029) \end{aligned}$$

De plus, nous observons une relation linéaire entre A' et A'' telle que :

$$A''/A' = 0,426 \quad [\text{eq.2}]$$

Ces équations seront reprises dans la réflexion sur la variation de $\tan \delta$. En effet, à ce stade, on constate qu'il n'y a pas de changement de pente significatif sur la gamme de pulsation étudiée. Ainsi, les variations de G' et G'' en fonction de ω semblent similaires d'un mélange à l'autre.

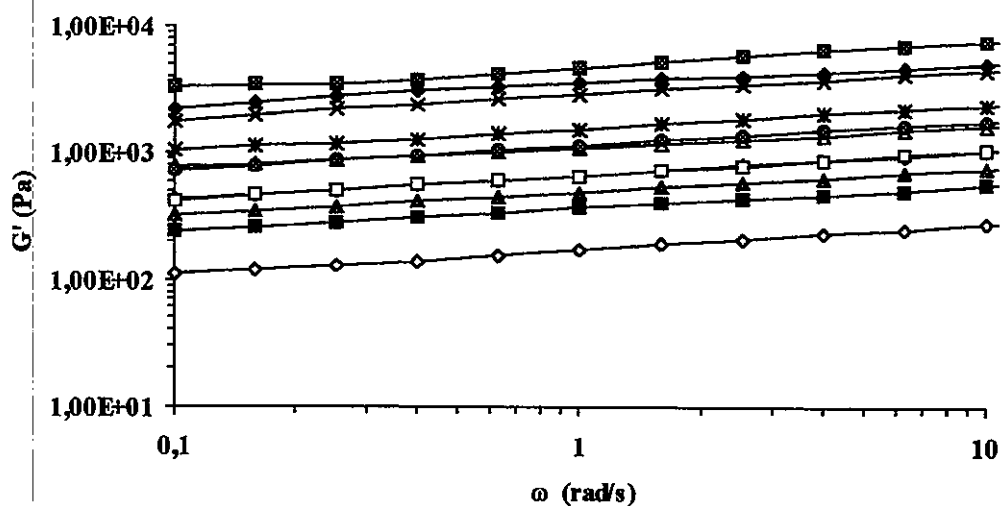


Figure n°4 : Evolution de G' en fonction de la pulsation, en échelles logarithmiques, suivant la valeur du pourcentage d'eau dans le mélange.

■ : 41, ◆ : 42, × : 43, * : 44, △ : 45, ● : 46, ◆ : 47, □ : 48, ▲ : 49, ■ : 50, ◇ : 51

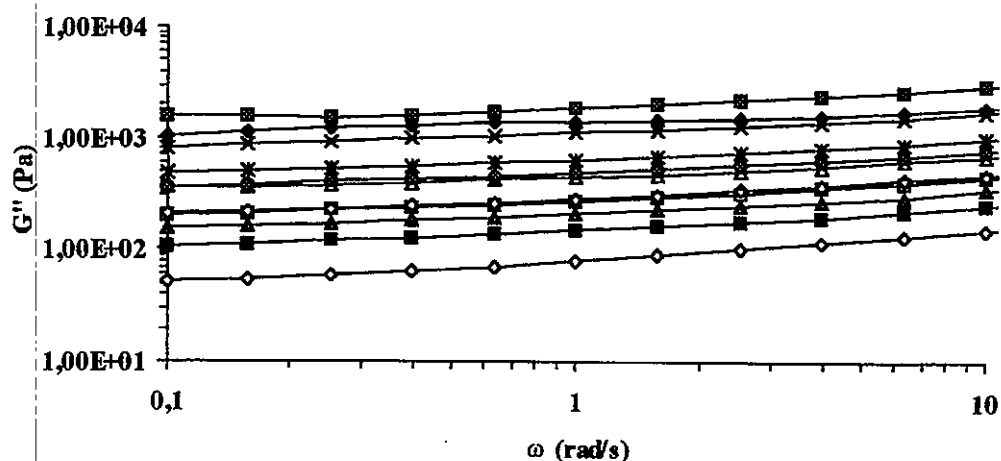


Figure n°5 : Evolution de G'' en fonction de la pulsation, en échelles logarithmiques, suivant la valeur du pourcentage d'eau dans le mélange (légende identique à n°4).

3 - 3 - Réalisation d'une courbe maîtresse

On peut construire une courbe maîtresse en superposant les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, obtenues à différents teneurs en eau, par une translation verticale, notée b . Dans notre cas, nous avons choisi comme référence la teneur $P=45\%$. La figure n°6 présente la courbe maîtresse ainsi obtenue. On constate (figure n°7) que la variation du logarithme des facteurs de translation en fonction de P est linéaire et obéit à l'équation :

$$\log b = -12,77.P + 5,84 \quad [\text{eq.3}]$$

Ce résultat est en accord avec la bibliographie ⁽⁶⁾.

3 - 4 - Réflexions sur la variation de $\tan \delta$

A partir des résultats des figures n°4 et 5, nous avons calculé la variation de $\tan \delta$ en fonction de la pulsation. Le résultat donné sur la figure n°8 montre que $\tan \delta$ présente un

minimum aux alentours de 2 rad/s pour toutes les valeurs de P. Pour $\omega < 2$ rad/s, l'évolution de $\tan \delta$ est la même pour toutes les valeurs de P. En effet, comme le laissait prévoir les équations 1 et 2, on a :

$$\log(\tan \delta) = -0.370 - 0.026 \cdot \log(\omega) \quad [\text{eq.3}]$$

Mais, au delà du minimum de $\tan \delta$, on observe un faisceau de courbes montrant un changement de comportement dans les propriétés rhéologiques. L'équation 3 n'est plus respectée. Ce minimum est difficilement interprétable mais il met en évidence un phénomène qu'il sera intéressant d'approfondir.

Ce minimum a déjà été évoqué sans aucune précision particulière ⁽²⁾ alors que certaines références ⁽⁵⁾ estiment que $\tan \delta$ est indépendante de la teneur en eau pour une pulsation de 2π . Dans notre cas, $\tan \delta$ est indépendante de P pour des valeurs de pulsations inférieures à 2 rad/s.

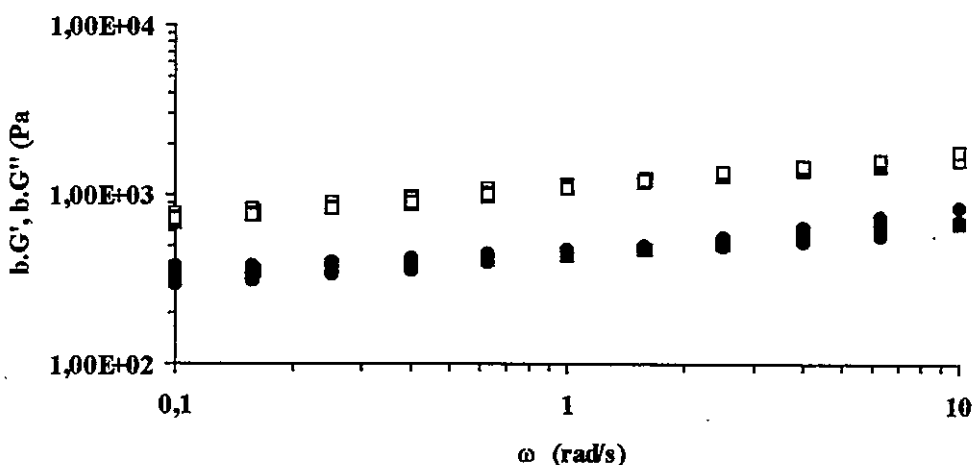


Figure n°6 : Courbe maîtresse représentant la variation de $b.G'$ et $b.G''$ en fonction de la pulsation, en échelle logarithmique. \square : $b.G'$, \bullet : $b.G''$.

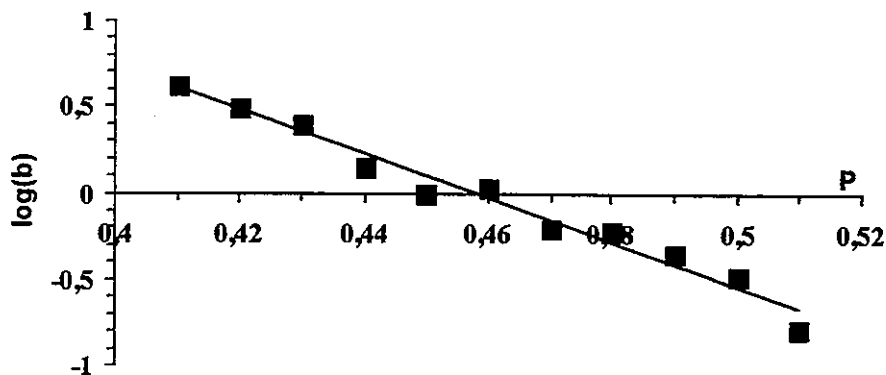


Figure n°7 : Variation du facteur de translation b en fonction de la teneur en eau P .

Pour $P=51\%$, on observe un comportement différent puisque le minimum n'est pas confondu avec les autres. Cette remarque est en accord avec le fait qu'il semble qu'en dehors d'une gamme d'hydratation, propre à chaque farine, le comportement rhéologique est différent. Pour notre farine, cela semble être le cas pour $P > 50\%$. En effet, les variations des paramètres (notamment $\tan \delta = f(\omega)$) pour $P=51\%$ ne suivent pas les lois établies avec les teneurs précédentes (de 41 à 50%).

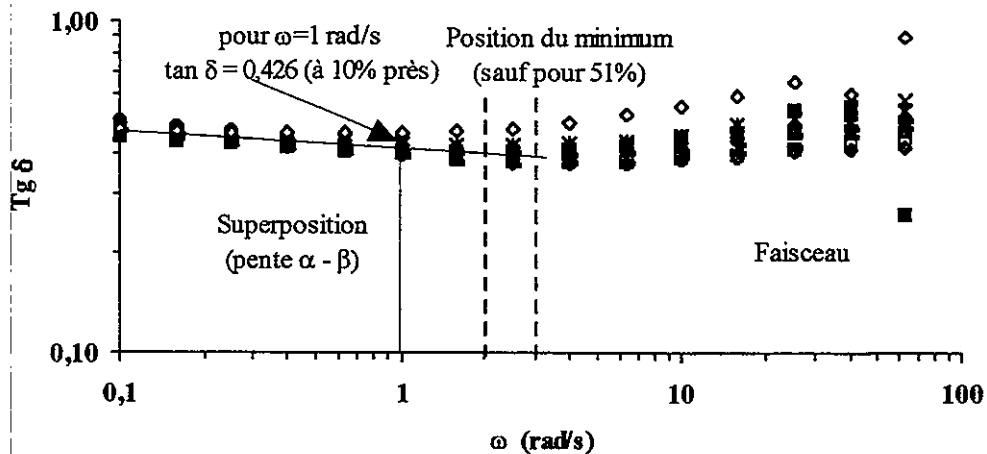


Figure n°8 : Variation de $\tan \delta$ en fonction de la pulsation en échelles logarithmiques (légende sur figure précédente).

5 - CONCLUSION

Cette étude succincte montre que des relations fortes peuvent être établies entre des paramètres de la préparation, ici le pourcentage d'eau, et les propriétés viscoélastiques des mélanges farine + eau.

Cette étude introductive nous a permis de montrer qu'un mode de préparation simple permet de retranscrire une préparation en pétrin et ainsi d'utiliser des quantités restreintes de farine pour une mesure rapide des propriétés. La réalisation d'une courbe maîtresse et la mise en forme de relations entre les variations de G' et G'' en fonction de la pulsation (relation entre A' et A'') permet de limiter à priori le nombre de tests pour déterminer les propriétés de plusieurs mélanges à partir des résultats expérimentaux d'une seule teneur P. Une réflexion plus approfondie sur la variation de $\tan \delta$ doit être menée car les résultats semblent très prometteurs.

La suite de ce travail consistera également à mettre en place des mesures en elongation biaxiale dans le but de différencier des farines de propriétés très proches. Ce travail, en collaboration avec un minotier, a pour principal objectif d'améliorer la caractérisation physique des farines afin de mieux prévoir leurs aptitudes à la transformation.

Les auteurs remercient la CAVAL pour le support financier qu'elle a fourni pour cette étude ainsi que pour la fourniture de la farine utilisée.

REFERENCES

- 1 - B. Launay, J.C. Bartolucci (1997). Les cahiers de rhéologie Volume XV, n°4, 594-607.
- 2 - D. Ghorbel thèse (1998) ENSIA Massy
- 3 - C. Déraïl, A. Allal, G. Marin, Ph. Tordjeman (1997) Journal of adhesion Vol 61, 123-157.
- 4 - B. Launay, J.C. Bartolucci (1997). Guide pratique d'Analyses dans les industries céréalières, Ed. Lavoisier.
- 5 - S. Berland et B. Launay (1996). Cereal chemistry, 72 (1), 48-52.
- 6 - G.E. Hibberd (1970). Rheologica Acta 9, 497-500.

ETUDE RHEOLOGIQUE DE NOUVEAUX POLYSACCHARIDES AMPHIPHILES : DERIVES PERFLUORES DU PULLULANE

K. GLINEL, J. HUGUET, G. MULLER

UMR 6522 CNRS - Université de Rouen - 76 821 Mont-Saint-Aignan - France

Résumé : De nouveaux polysaccharides amphiphiles chargés ont été obtenus par greffage sur des carboxyméthylpullulanes (CMP, $0,85 \leq DS_{COO^-Na^+} \leq 1$) de groupes alkylperfluorés ($-CH_2CH_2C_8F_{17}$) ($3 < \tau < 7$ mol%). L'étude des propriétés rhéologiques en fonction de la force ionique a montré que la présence de NaCl favorise les associations hydrophobes intermoléculaires ce qui conduit à une augmentation remarquable de la viscosité et du comportement élastique. Les propriétés dépendent également de la teneur en greffons au sein de la solution. En milieu NaCl 0,1M, le système passe d'un comportement de type visqueux à viscoélastique, voire de "gel faible" lorsque le taux de greffage et/ou la concentration en polymère augmente. L'ajout d'un surfactant perfluoré anionique favorise également la création de jonctions hydrophobes.

Abstract : New charged amphiphile polysaccharides were obtained by grafting of carboxymethylpullulans (CMP, $0,85 \leq DS_{COO^-Na^+} \leq 1$) with alkylperfluorinated side groups ($-CH_2CH_2C_8F_{17}$) ($3 < \tau < 7$ mol%). The study of rheological properties as a function of ionic strength showed that NaCl favours the intermolecular hydrophobic associations which leads to a marked increase of viscosity and elastic behaviour. Associative properties also depend on the amount of grafted perfluorinated chains in solution. In NaCl 0.1M medium, the system changes from viscous to viscoelastic and even "weak gel like" when the hydrophobe content and/or polymer concentration increase. Addition of perfluorinated anionic surfactant also favours the creation of hydrophobic crosslinks.

Introduction

Les polymères associatifs ont été développés dans le but de contrôler la rhéologie des formulations le plus souvent aqueuses ou d'assurer la stabilité de suspensions colloïdales. Ils sont en général constitués d'une chaîne principale hydrosoluble sur laquelle est incorporé un faible pourcentage (τ) d'unités hydrophobes.

Du fait de leur caractère amphiphile, ces macromolécules interagissent en solution aqueuse pour former des agrégats hydrophobes¹. Lorsque la concentration en polymère est suffisamment importante, les chaînes macromoléculaires forment des agrégats interchaînes qui peuvent conduire à l'établissement d'un réseau tridimensionnel. Ceci se traduit au plan macroscopique par des propriétés viscosifiantes voire gélifiantes. De plus, compte tenu de leur nature physique, les interactions mises en jeu sont facilement rompues sous cisaillement (système rhéofluidifiant) et peuvent se reformer plus ou moins rapidement au repos (système réversible ou thixotrope).

La plupart des travaux réalisés concernent des polymères synthétiques^{2,3} ou semi-naturels^{4,5} hydrophobiquement modifiés par des chaînons de type alkyle (C_{12} - C_{18}). Cependant des études récentes^{6,7} ont montré que le remplacement de ces derniers par leurs analogues

perfluorés permet d'accroître de façon considérable les propriétés épaississantes de ces matériaux. En effet, les composés perfluorés, connus pour être beaucoup plus hydrophobes que les hydrocarbonés ($1 \text{ CF}_2 \leftrightarrow 1,7 \text{ CH}_2$), s'associent plus facilement en solution aqueuse.

D'autre part, compte tenu des éventuelles applications des polymères associatifs (cosmétologie, peinture, récupération assistée du pétrole,...), il apparaît important de développer des matériaux d'origine naturelle qui présentent l'avantage d'être biodégradables. Pour ces raisons, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'étude des propriétés en solution aqueuse de nouveaux biopolymères associatifs : des pullulanes porteurs de chaînons alkylperfluorés.

Le pullulane est un exopolysaccharide neutre et linéaire composé de motifs anhydroglucose (AGU) reliés alternativement par deux liaisons $\alpha,1 \rightarrow 4$ et une liaison $\alpha,1 \rightarrow 6$ (voir figure 1). Cette dernière confère à la macromolécule une importante flexibilité qui la différencie des composés cellulosiques généralement utilisés.

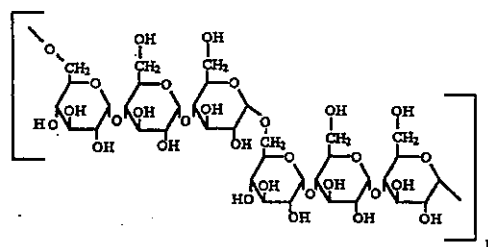


Figure 1 : Structure du pullulane
($M_p = 200\ 000$)

Une première étude a été réalisée sur des pullulanes neutres hydrophobiquement modifiés par des chaînons heptadécafluoroundécanoïque ($\tau < 4\%$ en moles de motifs AGU). Néanmoins, il s'avère que les composés ainsi obtenus sont peu solubles en solution aqueuse et ne présentent pas de propriétés viscosifiantes intéressantes. C'est pourquoi nous avons décidé d'incorporer des charges sur le pullulane précurseur, sous la forme de groupes carboxylate, de façon à accroître l'hydrophilie de la chaîne macromoléculaire. Le carboxyméthylpullulane (CMP) ainsi obtenu a ensuite été hydrophobiquement modifié à l'aide de l'heptadécafluorodécylamine [$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$] ($3 < \tau < 7$ mole %) selon le protocole utilisé antérieurement dans le cas des dérivés hydrogénés⁸.

Les propriétés rhéologiques des échantillons obtenus ont d'abord été examinées en solution aqueuse concentrée en fonction de la force ionique du milieu puis du taux de greffage (τ) et de la concentration en polymère (C_p). Dans un dernier temps, l'influence de l'ajout d'un tensioactif anionique perfluoré a également été étudiée.

Partie expérimentale

Préparation des solutions

Les dérivés amphiphiles obtenus sous forme de film ont été dissous dans l'eau Milli-Q (Millipore) pendant environ 5 heures sous agitation mécanique (40 tr/min). Il a ensuite été éventuellement ajouté une solution concentrée de tensioactif perfluoré et/ou de NaCl. Dans chacun des cas, les solutions ont été de nouveau homogénéisées durant 1 heure sous agitation mécanique lente puis laissées au repos durant 20 heures, à 4°C, avant d'être étudiées.

Mesures rhéologiques

Les mesures ont été effectuées à 25°C avec un rhéomètre Carri-Med CSL 100 à contrainte imposée. Trois types de géométrie ont été utilisés :

- cylindre à double entrefer (entrefer 500 μm) dans le cas des solutions peu visqueuses

- cône-plan (4 cm, 2°, entrefer 55 μm) et plan-plan (2 cm, entrefer 100 μm choisi arbitrairement) dans le cas des solutions *gélifiées*.

Les mesures en écoulement ont été effectuées à contrainte imposée de façon à pouvoir accéder aux faibles gradients de cisaillement. Les propriétés viscoélastiques ont été étudiées en fonction de la fréquence, à contrainte imposée, dans le domaine linéaire de façon à ne pas destructurer le matériau.

Résultats et discussion

Les caractéristiques des différents CMP (A,B et C) et CMP hydrophobiquement modifiés (A-C₁₀, B-C₁₀ et C-C₁₀) à l'aide de l'heptadécafluorodécylamine (C₁₀) sont résumées dans le tableau suivant :

Nom	DS ^(*)	Taux de greffage (τ) ^(**)
A	0,85	-
B	0,95	-
C	1	-
A-C ₁₀ 3,8%	0,85	3,8
A-C ₁₀ 5,5%	0,85	5,5
B-C ₁₀ 4%	0,95	4
B-C ₁₀ 5,2%	0,95	5,2
C-C ₁₀ 6,8%	1	6,8

(*) en nombre de groupes carboxylate par motif AGU

(**) % en moles par rapport au nombre de motifs AGU

Influence de la force ionique

La figure 2a représente les courbes d'écoulement du CMP B précurseur et du dérivé B-C₁₀ 5,2% à une concentration en polymère (C_p) de 20 g/L, en fonction de différentes forces ioniques.

Dans l'eau, le précurseur est caractérisé par un comportement newtonien et non thixotrope sur tout le domaine de gradient de cisaillement étudié. Quant au dérivé modifié il présente un caractère peu viscosifiant et légèrement rhéofluidifiant comparé au précurseur. En régime oscillatoire (voir figure 2b) le précurseur et le polymère modifié montrent un comportement similaire : les modules sont fortement dépendants de la fréquence et la composante visqueuse (G'') est plus importante que la composante élastique (G'). Il semble donc que dans l'eau la présence des répulsions électrostatiques entre les groupes chargés carboxylate empêche la formation d'un nombre important de liens hydrophobes intermoléculaires et conduisent à des propriétés associatives peu marquées.

En présence de NaCl, le précurseur adopte le comportement classique d'un polyélectrolyte. En effet, l'ajout de sel permet d'écranter les charges anioniques présentes sur le polymère. Il en résulte une diminution du volume hydrodynamique des macromolécules et par conséquent une baisse de la viscosité (voir figure 2a).

A l'inverse, dans le cas du dérivé hydrophobisé, on observe une augmentation spectaculaire des propriétés viscosifiantes à faible gradient de cisaillement et un caractère rhéofluidifiant très marqué. Ce phénomène est d'autant plus important que la force ionique augmente jusqu'à 0,1M. La diminution des répulsions électrostatiques, en présence de NaCl, favorise dans ce cas les interactions intermoléculaires entre greffons perfluorés. Il en résulte la formation d'un réseau renforcé par la présence de nombreuses zones de jonction hydrophobes responsables de l'augmentation de viscosité. Néanmoins, sous l'effet du cisaillement, ces

associations de nature physique sont partiellement détruites ce qui se traduit au plan macroscopique par une rhéofluidité importante.

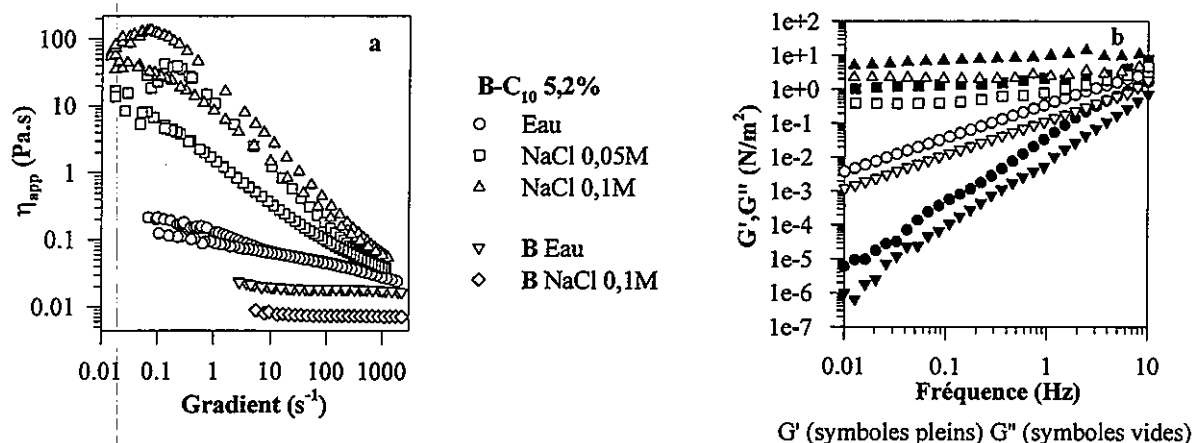


Figure 2 : Influence de la force ionique sur le précurseur CMP B et le dérivé modifié B-C₁₀ 5,2% ($C_p = 20$ g/L)

Notons qu'aux faibles gradients de cisaillement, en milieu salin, on peut également observer une légère augmentation de la viscosité avec le gradient. Ce caractère rhéoépaississant, confirmé par des mesures réalisées en équilibre de contrainte (2 min/point), a également été observé dans le cas de polyacrylamides hydrophobisés⁹ par des chaînes alkyle. Il semble que l'application d'un faible gradient de cisaillement entraîne, dans un premier temps, un réarrangement au sein de la solution qui tend à favoriser la création de liens intermoléculaires hydrophobes supplémentaires.

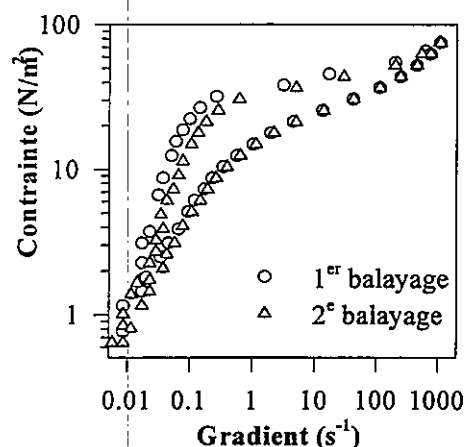


Figure 3 : Balayages contrainte successifs sur l'échantillon modifié B-C₁₀ 5,2% ($C_p = 20$ g/L, NaCl 0,1M)

Les mesures réalisées en régime oscillatoire (voir figure 2b) montrent également une augmentation importante des modules avec l'ajout de chlorure de sodium. Ces derniers deviennent pratiquement indépendants de la fréquence et la solution présente un caractère élastique majoritaire ($G' > G''$). Cette étude confirme donc que la présence de NaCl au sein du

milieu entraîne l'apparition d'un réseau fortement structuré qui confère à la solution un caractère de gel faible.

Influence du taux de greffage et de la concentration en polymère

La figure 4a représente les courbes d'écoulement de trois échantillons hydrophobiquement modifiés avec des taux de greffage compris entre 3,8 et 6,8%, pour une concentration en polymère de 24 g/L en milieu NaCl 0,1M, milieu dans lequel les propriétés rhéologiques sont les plus intéressantes.

On constate que l'échantillon greffé à 3,8% montre un comportement légèrement rhéofluidifiant et non thixotrope. Lorsque le taux de greffage atteint 5,5% les solutions de polymère deviennent fortement rhéofluidifiantes et thixotropes. Dans le cas de l'échantillon le plus greffé (6,8%) la sensibilité de l'appareil ne permet d'ailleurs plus d'accéder à des gradients suffisamment faibles pour observer la zone rhéoépaississante. Les mesures réalisées en oscillation (figure 4b) montrent que l'échantillon greffé à 3,8% a un comportement de type visqueux. Puis, lorsque le taux de greffage atteint 5,5%, les modules évoluent peu avec la fréquence et $G' > G''$: les solutions ont un caractère de type gel faible qui est d'autant plus marqué que le taux de greffage augmente.

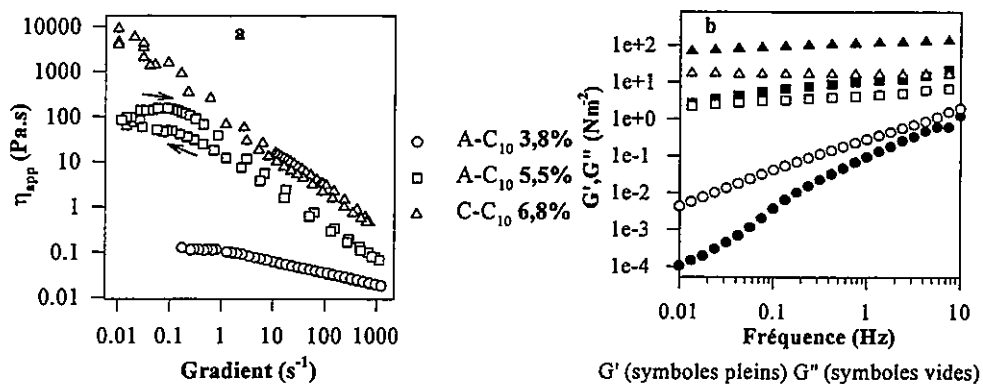


Figure 4 : Influence du taux de greffage ($C_p = 24$ g/L ; NaCl 0,1M)

Une étude complémentaire réalisée en régime oscillatoire, sur ces mêmes échantillons, en fonction de C_p (voir figure 5) montre que le CMP greffé à 3,8% conserve un caractère de type visqueux jusqu'à 28,5 g/L (voir figure 5a). De plus la valeur du module élastique n'évolue pas de façon significative avec la concentration en polymère (voir figure 5d). En revanche, lorsque le taux de greffage atteint 5,5%, le matériau adopte dès 19 g/L un comportement viscoélastique avec apparition d'un point de croisement ($G' = G''$) (voir figure 5b). Ce comportement est typique d'un réseau enchevêtré de polymère. L'abscisse du point de croisement correspond à l'inverse d'un temps caractéristique (τ_c) représentant le temps de désenchevêtrement des chaînes macromoléculaires. On constate d'ailleurs que τ_c augmente avec la concentration en polymère ($\tau_c = 75$ s pour $C_p = 19$ g/L et $\tau_c > 100$ s pour $C_p = 24$ g/L). Puis lorsque C_p atteint 28,5 g/L, le module élastique devient supérieur au module visqueux sur tout le domaine de fréquence étudié : la solution a un comportement de type gel faible. Dans le cas de l'échantillon le plus greffé (6,8%), on obtient ce type de comportement

dès 15 g/L (voir figure 5c) et le module élastique augmente très fortement avec C_p (voir figure 5d).

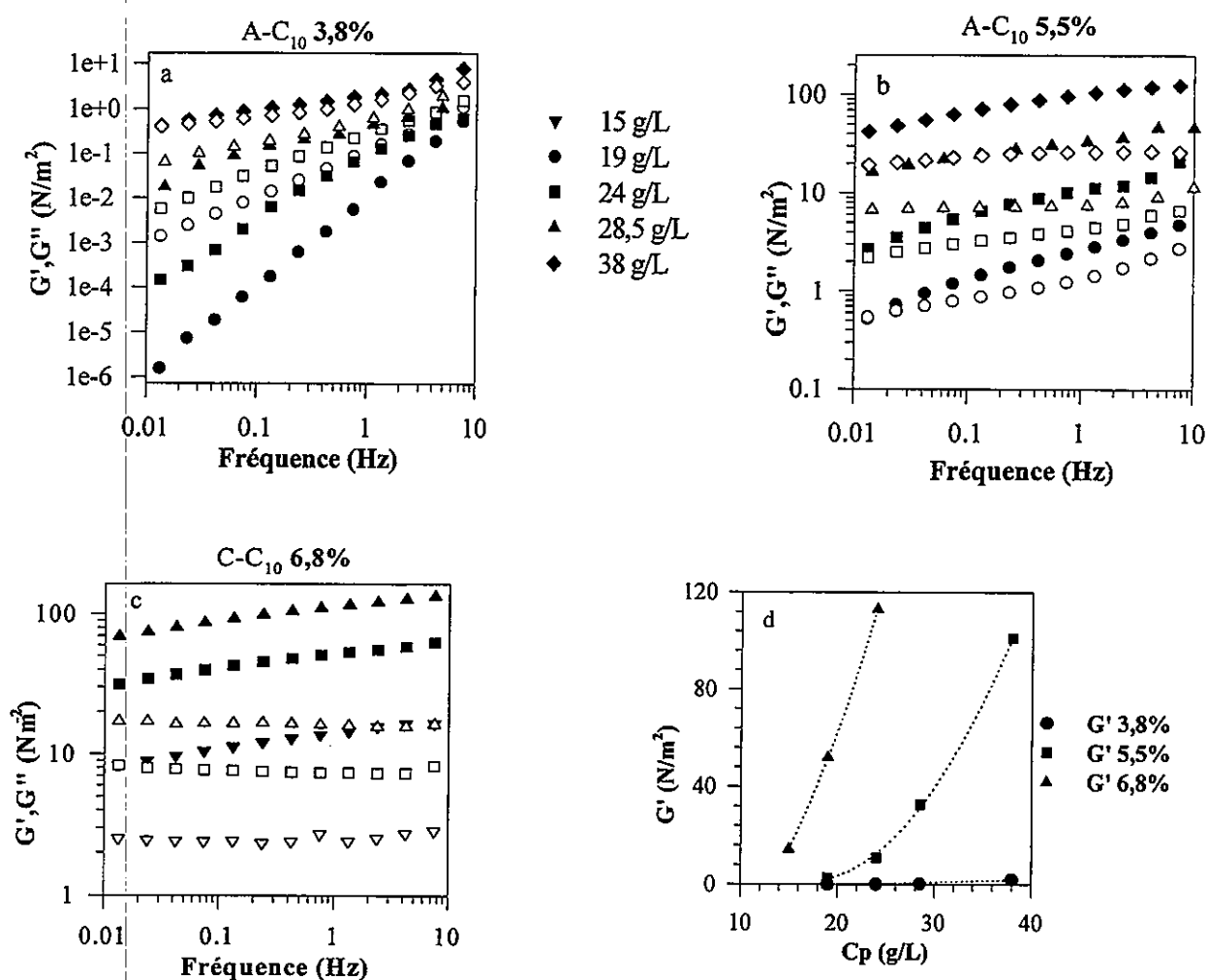


Figure 5 : Caractéristiques viscoélastiques des échantillons CMP hydrophobiquement modifiés en fonction du taux de greffage (τ) et de la concentration en polymère (C_p) dans NaCl 0,1M. G' (symboles pleins) G'' (symboles vides)

L'ensemble de cette étude montre que les propriétés des solutions de polymère dépendent fortement de la densité des greffons perfluorés au sein du milieu. Lorsque cette dernière augmente, il y a création d'un réseau renforcé par la présence de nombreuses zones de jonctions hydrophobes intermoléculaires qui ralentissent les mouvements de reptation des chaînes (τ_e augmente avec C_p). Puis, lorsque la concentration en chaînons hydrophobes atteint une valeur suffisamment importante, le système devient fortement structuré conférant à la solution un comportement de type gel physique faible. L'augmentation du taux de greffage ou de C_p permet ainsi d'améliorer de façon significative les propriétés viscosifiantes et viscoélastiques du matériau.

Influence de l'ajout d'un tensioactif perfluoré

Dans le but d'améliorer les propriétés viscosifiantes des carboxyméthylpullulanes perfluorés nous avons également étudié l'influence de la présence d'un tensioactif au sein de la solution concentrée de polymère en milieu NaCl 0,1M. Les dérivés perfluorés ne présentant que très peu d'affinité avec les composés hydrocarbonés nous avons décidé de travailler avec le pentadécafluorooctanoate de sodium ($C_7F_{15}COONa^+$) de façon à favoriser les interactions hydrophobes avec le polymère. La concentration micellaire critique (CMC) en milieu NaCl 0,1M de ce dernier est de 1.10^{-2} M.

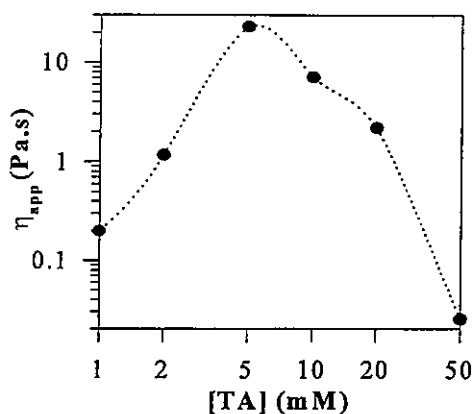


Figure 6 : Evolution de la viscosité apparente de l'échantillon B-C₁₀ 4% en fonction de la concentration en tensioactif ($C_p = 17$ g/L dans NaCl 0,1M ; $\dot{\gamma} = 0,3$ s⁻¹)

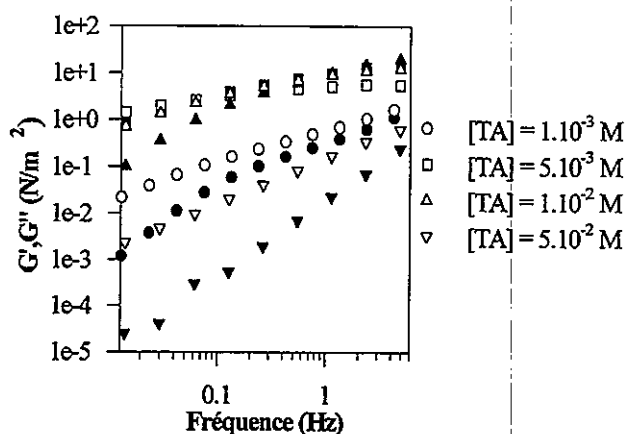


Figure 7 : Evolution des propriétés viscoélastiques de l'échantillon B-C₁₀ 4% en fonction de la concentration en tensioactif ($C_p = 17$ g/L dans NaCl 0,1M)
 G' (symboles pleins) G'' (symboles vides)

La figure 6 montre l'évolution de la viscosité à faible gradient de cisaillement ($\dot{\gamma} = 0,3$ s⁻¹) de l'échantillon B-C₁₀ 4% en fonction de la concentration en tensioactif ([TA]), à $C_p = 17$ g/L dans NaCl 0,1M. La viscosité augmente brutalement jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration $[TA] = 5.10^{-3}$ M, nettement inférieure à la CMC. De même les mesures réalisées en régime oscillatoire (voir figure 7) montrent que les valeurs des modules atteignent un maximum pour $[TA] = 5.10^{-3}$ M. De plus le système passe d'un comportement de type visqueux à viscoélastique avec apparition d'un point de croisement. Le temps caractéristique obtenu à partir de l'abscisse du point de croisement est de 11,1 s pour $[TA] = 5.10^{-3}$ M et 1,25 s pour $[TA] = 1.10^{-2}$ M. Au delà de cette concentration, le système redevient de type visqueux.

En milieu concentré, les molécules de tensioactif s'organisent autour des greffons perfluorés de façon à former, dans un premier temps, des prémicelles intermoléculaires. La création de ces nombreuses zones de jonction hydrophobes renforce l'enchevêtrement macromoléculaire et conduit à l'obtention d'un système de type viscoélastique et fortement viscosifiant. Au-delà de $[TA] = 5.10^{-3}$ M (concentration d'agrégation critique, CAC), les molécules de tensioactif s'organisent en micelles mixtes autour d'un (ou plusieurs) chaînons perfluorés appartenant à une même macromolécule ce qui tend à rompre les associations hydrophobes intermoléculaires. Il en résulte une chute des propriétés viscosifiantes. De même, le temps nécessaire au désenchevêtrement des macromolécules diminue fortement.

Conclusion

L'incorporation d'une amine perfluorée ($C_8F_{17}CH_2CH_2NH_2$) sur le carboxyméthylpullulane a permis d'obtenir une série de polymères associatifs avec des taux de greffage compris entre 3 et 7%.

Une première étude effectuée sur un échantillon greffé à 5,2% a pu mettre en évidence que la présence de chlorure de sodium au sein du milieu permet d'accroître de façon spectaculaire les propriétés épaississantes des solutions de polymère. De même, nous avons observé une forte augmentation du caractère élastique de la solution qui passe d'un comportement de type visqueux dans l'eau à un comportement de type gel faible en milieu NaCl 0,1M.

En milieu NaCl 0,1 M, l'augmentation de la concentration en polymère et du taux de greffage permet également d'améliorer les propriétés viscosifiantes du matériau. Lorsque la densité de greffons perfluoré augmente, les solutions de polymère passe d'un comportement de type visqueux à viscoélastique, voire de gel faible.

Enfin l'ajout d'un tensioactif perfluoré à une concentration bien inférieure à la CMC, en milieu NaCl 0,1M, entraîne également une augmentation des propriétés viscosifiantes et viscoélastiques de la solution de polymère. A l'inverse, lorsqu'il est en excès, le tensioactif tend à détruire les interactions hydrophobes intermoléculaires ce qui entraîne une diminution des propriétés épaississantes.

Références

- ¹Hansen, K.F., Nyström, B. & Walderhaug, H., *Colloids Surfaces* 1996, 112, 85
- ²Wang, K.T., Illiopoulos, I. & Audebert, R., *Polymer Bull.* 1988, 20, 577
- ³Volpert, E., Selb, J., Candau, F. *Polymer* 1998, 39, 1025
- ⁴Landoll, L.M., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* 1982, 20, 443
- ⁵Picton, L., Merle, L. & Muller, G., *Int. J. Polym. Anal. Characterization* 1996, 2, 103
- ⁶Xie, X. & Hogen-Esch, T.E., *Macromolecules* 1996, 29, 1734
- ⁷Petit, F., Illiopoulos, I. & Audebert, R., *Langmuir* 1997, 13, 4229
- ⁸Bataille, I., Huguet, J., Muller, G., Mocanu, & G. Carpov, A., *Int. J. Biol. Macromol.* 1997, 20, 179
- ⁹Hill, A., Candau, F. & Selb, J., *Prog Colloid Polym Sci* 1991,84, 61

INFLUENCE DE LA COMPOSITION ET DU TRAITEMENT THERMIQUE SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES D'UN SYSTEME POLYPHASIQUE : AMIDON-CARRAGHENANES

C. LOISEL¹, A. TECANTE^{2*}, P. CANTONI¹, J.L. DOUBLIER²

1- Ecole Nationale d'Ingénieurs des Techniques des Industries Agricoles et Alimentaires, rue de la Géraudière, BP 82225, 44322 NANTES CEDEX 3

2- Institut National de la Recherche Agronomique, BP 71627, 44316 NANTES CEDEX 3

*- Adresse permanente : Departamento de Alimentos y Biotecnología FQ « E »-UNAM, Mexico, D.F. 04510, Mexique

RESUME

Cette étude s'intéresse aux propriétés rhéologiques d'un système polyphasique formé par le mélange amidon de maïs cireux modifié- κ carraghénanes qui est utilisé pour conférer à certains produits alimentaires leur texture finale. Celle-ci dépend à la fois du degré de gonflement des grains d'amidon et de la structuration de la phase intergranulaire, obtenue grâce aux carraghénanes. Le but est d'étudier l'influence de la concentration en amidon et de la température de traitement sur les propriétés rhéologiques du mélange. La structure granulaire est caractérisée par granulométrie laser complétée par l'analyse d'images, ce qui permet de mesurer le degré de gonflement qui est directement relié à la fraction volumique. Les résultats montrent que le comportement rhéologique est influencé, outre la concentration en amidon, par le degré de gonflement des grains d'amidon qui dépend à son tour des conditions du traitement thermique ainsi que de la présence des carraghénanes.

RESUMEN

Este estudio aborda las propiedades reológicas de un sistema polifásico formado por la mezcla almidón de maíz ceroso modificado- κ carragenina la cual se utiliza con frecuencia para darle a algunos alimentos fabricados su textura final. Esta depende a la vez del grado de hinchamiento de los gránulos de almidón y de la estructuración de la fase intergranular, obtenida gracias a las carrageninas. El objetivo de este estudio es estudiar el efecto de la concentración de almidón y la temperatura de tratamiento térmico sobre las propiedades reológicas de mezclas de ambos componentes. La estructura granular es caracterizada por granulometría láser y análisis de imágenes lo que permite medir el grado de hinchamiento el cual está directamente relacionado con la fracción volumen. Los resultados muestran que el comportamiento reológico se ve influenciado además de la concentración, por el grado de hinchamiento el cual depende igualmente de las condiciones de tratamiento térmico y de la presencia de κ -carragenina.

1 INTRODUCTION

L'association de deux hydrocolloïdes à fonction épaississante et gélifiante est souvent employée en industrie alimentaire, avec des produits tels que sauce ou crème dessert, pour acquérir la texture désirée. Dans le cas du mélange amidon-carraghénanes, les propriétés du système polyphasique dépendent de la fraction volumique de la phase dispersée (grains

d'amidon gonflés) et de la concentration en gélifiant (carraghénanes) de la phase continue, qui augmente avec le gonflement des grains d'amidon (1).

L'amidon que nous avons employé comporte deux particularités : d'une part il provient de maïs cireux, donc exempt d'amylose, ce qui permet d'éliminer les interactions amylose-carraghénane dans la phase continue, et d'autre part il est faiblement réticulé ce qui lui confère une résistance au traitement thermique. Les carraghénanes appartiennent à la fraction gélifiante kappa dont l'action est renforcée par la présence de KCl. Le traitement thermique est réalisé selon deux procédures : d'une part à l'aide du viscosographe Brabender pour une température maximale de traitement de 96°C et d'autre part avec un réacteur de laboratoire sous pression, pour atteindre des températures supérieures à 100°C, plus proches du traitement industriel. Nous avons fait varier la fraction volumique de la phase dispersée en modifiant la concentration en amidon ainsi que les températures d'empesage, dans le but d'étudier l'influence de ces paramètres sur les propriétés rhéologiques du mélange.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Matériels

L'amidon employé (CLEARAM CH10, réticulé adipate et stabilisé acétate) provient de la Société Roquette Frères (Lestrem) ; il est conçu pour présenter un maximum de gonflement des grains d'amidon entre 110 et 115 °C dans des conditions de pH et de cisaillement de l'étude.

Les carraghénanes (HMRXZ de la Société SKW, Biosystems Baupre) sont utilisés à 0,5 % dans l'eau ou une solution à 0,02 M de KCl. Cette dernière concentration est choisie de manière à avoir une température de gélification sol-gel de 32°C ce qui permet d'obtenir un gel à 25°C.

2.2. Méthodes

Préparation des solutions

Les mélanges sont réalisés par hydratation préalable des carraghénanes sous forte agitation dans l'eau ou une solution de KCl, et addition de la poudre d'amidon de façon à réaliser une concentration finale de 2, 3 ou 4 % (g de matière sèche d'amidon pour 100 g de mélange).

Le traitement thermique est effectué de deux façons : dans un viscosographe Brabender ou dans un réacteur en inox de 2 L hermétiquement clos, à une vitesse d'agitation de 500 tr/min. Dans ce dernier cas, les cinétiques de cuisson sont proches de celles du viscosographe : cinétique de chauffage de 1,5 °C/min jusqu'à une température de cuisson variant entre 96 et 125°C, puis maintien pendant 10 min à cette température, refroidissement à 70°C et prélèvement immédiat pour l'analyse.

Pour le traitement en réacteur, trois températures sont retenues correspondant à trois états de gonflement de l'amidon : sous-cuit, cuit (gonflement maximal des grains d'amidon) et sur-cuit, soit respectivement, 96, 112 et 125°C.

Une détermination de la matière sèche permet de vérifier la concentration du mélange.

Mesures rhéologiques

Les mesures viscosimétriques sont effectuées sur un viscosimètre rotatif (Rheomat 120) à cylindres coaxiaux (diamètres : godet = 49 mm, cylindre interne = 46 mm) à 60°C. Le produit est tout d'abord soumis à deux cycles de cisaillement de 4 minutes, de 0 à 660 s⁻¹, suivis par une descente logarithmique de 660 à 0,1 s⁻¹ en 4 minutes.

Les mesures en régime harmonique sont réalisées sur deux rhéomètres à contrainte imposée (Carrimed CS50 et TA Instruments AR 1000) avec une géométrie cône-plan (6 cm/4°) de 0,01 à 100 rad/s pour une amplitude de déformation de 4 % à 60°C, c'est à dire en absence de rétrogradation de l'amylopectine.

Mesures par diffraction laser

Les analyses sont réalisées sur le Master SizerS (Malvern instruments) équipé d'une cellule de Fourier de 300 mm (plage de 0,5 à 879 μm) selon la théorie de la diffusion de Mie. Cette dernière nécessite de connaître les propriétés optiques des particules et du milieu ; on utilise 1,529 comme indice de réfraction du grain d'amidon, 0,1 pour son absorption et 1,33 pour l'indice de réfraction du milieu. L'échantillon dilué au $1/10^6$ dans l'eau à 20°C dès le prélèvement, est homogénéisé à l'aide du disperseur MS1 (1 ml d'échantillon dans 100 ml) et injecté dans la cellule de mesure de 2,4 mm d'épaisseur. L'appareil délivre une distribution en volume qui est convertie en distribution en nombre pour analyser la contribution des particules de petites dimensions.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Pour la présentation des résultats, nous désignerons par A, B et C respectivement les produits : amidon seul, amidon/carraghénanes et amidon/carraghénanes/KCl.

3.1. Propriétés d'écoulement

Les courbes d'écoulement (premier cycle de cisaillement) des empois préparés avec le viscosographe Brabender à trois concentrations (Figure 1a) montrent une accentuation du caractère rhéofluidifiant entre 3 et 4 % ainsi qu'un comportement « antithixotrope » à 4 %.

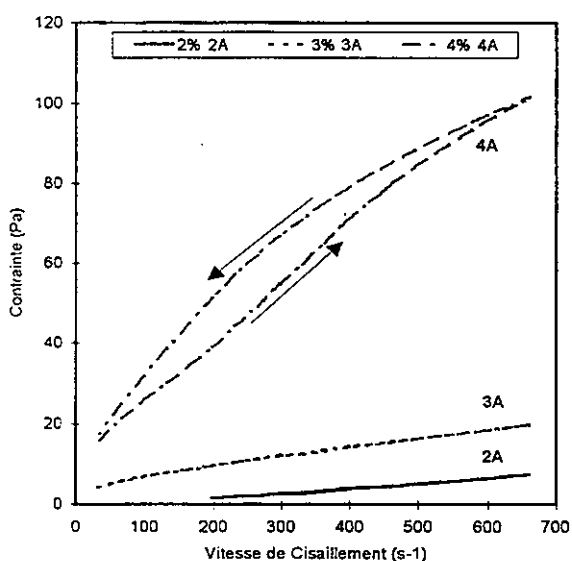


Fig 1a : courbes d'écoulement à 60°C, 1^{er} cycle, effet de la concentration en amidon avec le traitement Brabender.

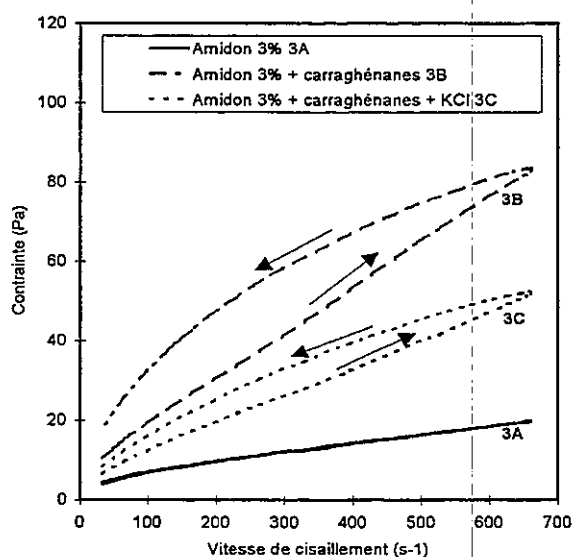


Fig 1b : courbes d'écoulement à 60°C, 1^{er} cycle, effet de la composition avec le traitement Brabender.

Ce dernier pourrait être relié à une résistance au réarrangement des grains sous l'effet du cisaillement, pour un encombrement élevé (2) et (3).

La présence de carraghénanes (Figure 1b, produit 3B) confère au mélange un comportement proche de celui de l'amidon seul à 4 % (viscosités apparentes à 660 s^{-1} respectivement 0,125 et 0,150 Pa.s), tandis que l'ajout de KCl (produit 3C) diminue à la fois la viscosité apparente, le caractère rhéofluidifiant ainsi que l'hystérésis.

L'effet de la température de cuisson sur l'amidon seul à 3 %, préparé dans le réacteur (Figure 2a) est surtout net entre 96 et 112°C correspondant à un état respectivement sous-cuit et cuit. Toutefois l'augmentation de viscosité apparente résultant du passage de 96 à 112 °C (respectivement 0,040 à 0,070 Pa.s à 660 s^{-1}) est moindre que celle provoquée par le

changement de concentration de 3 à 4 % (0,030 à 0,150 Pa.s, avec le Brabender). On remarque par ailleurs que les courbes d'écoulement obtenues à partir d'empois d'amidon à 3% sur le Brabender (Figure 1b, 3A) et le réacteur à 96 °C (Figure 2a) diffèrent (0,030 à 0,040 Pa.s à 660 s⁻¹). Ceci constitue la preuve que les conditions d'empesage ne sont pas comparables avec les deux équipements, malgré un traitement thermique apparemment identique. Ces résultats sont corroborés par la mesure du gonflement des grains (Tableau 1) qui apparaît plus important sur le réacteur, peut-être en relation avec un cisaillement plus élevé dans ce dernier appareil.

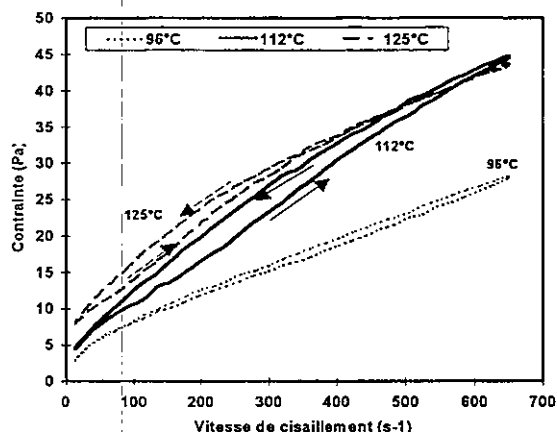


Fig 2a : courbes d'écoulement à 60°C, 1^{er} cycle, effet de la température de traitement pour l'amidon 3%.

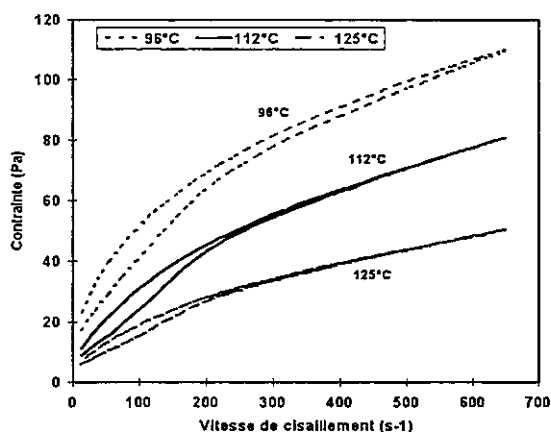


Fig 2b : courbes d'écoulement à 60°C, 1^{er} cycle, effet de la température de traitement pour le mélange amidon 3%/carraghénanes.

En ce qui concerne l'effet de la température sur le mélange amidon 3 %/carraghénanes (Figure 2b), on note des valeurs de viscosité apparente nettement plus élevées qu'avec l'amidon seul, mais une évolution inverse avec la température à savoir une diminution de 96 à 125 °C et très peu d'hystérésis.

3.2. Propriétés viscoélastiques

Pour l'empois d'amidon à 3 %, (Figure 3a) le comportement viscoélastique est du type « gel » c'est à dire $G' > G''$ et G' pratiquement constant sur la gamme de fréquences explorée .

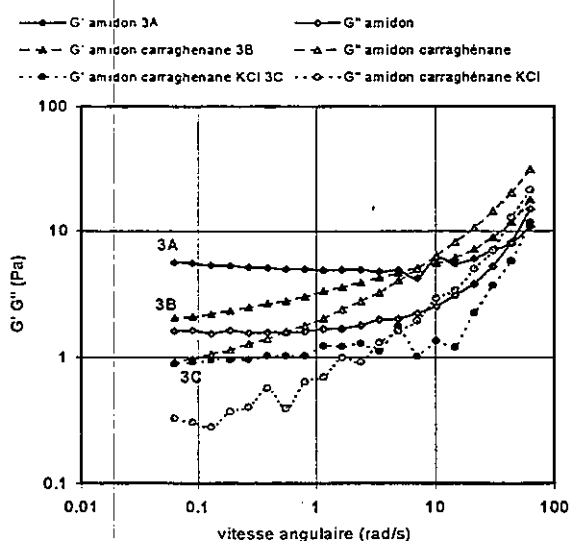


Fig 3a : spectre mécanique à 60°C pour les trois milieux pour le traitement Brabender.

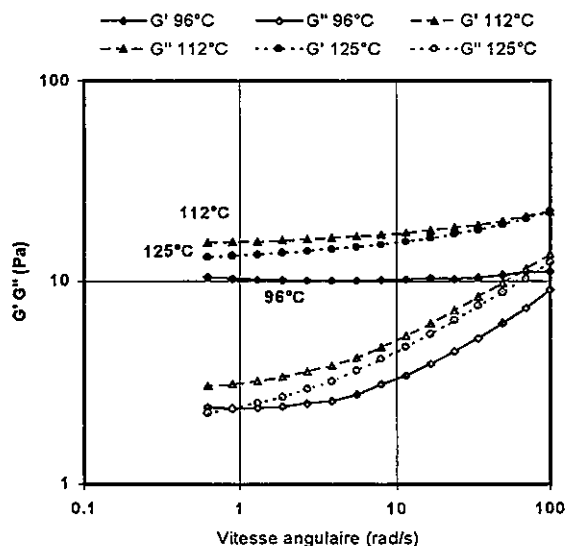


Fig 3b : spectre mécanique à 60°C pour l'amidon à 3% pour trois températures de traitement.

Compte tenu du fait que la structure granulaire est conservée et la solubilité de l'amidon négligeable, de l'ordre de 2 % selon le protocole (4), ce comportement est gouverné par la phase dispersée ; à savoir l'encombrement des grains gonflés (5). En présence de carraghénanes et de KCl, le caractère élastique n'est plus aussi net, puisque la phase continue intervient.

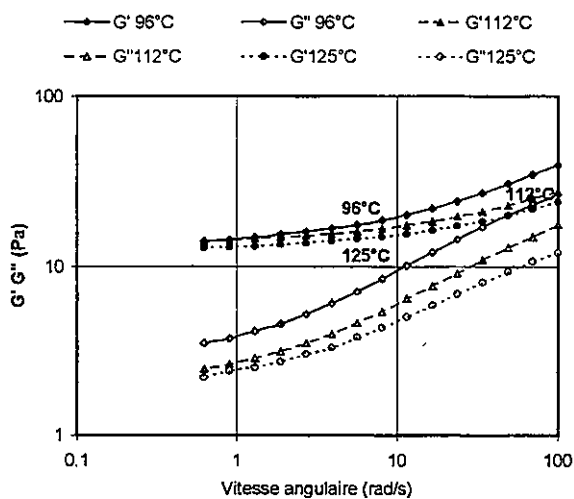


Fig 3c : spectre mécanique à 60°C pour le mélange amidon 3%/carraghénanes pour trois températures de traitement.

Dans cette phase, les carraghénanes présentent une configuration désordonnée à 60°C (vérifié par DSC), donc la viscosité de la phase continue, même affaiblie par la température, se manifeste.

A des températures supérieures à 96°C pour l'amidon seul (Figure 3b) le module G' est plus élevé mais devient dépendant de la fréquence, ce qui dénote une atténuation du caractère élastique. En présence de carraghénanes (Figure 3c), on observe, comme pour les courbes d'écoulement, un effet inverse de la température à savoir : le module G' diminue de 96 à 125°C tout en devenant légèrement plus constant avec la fréquence.

3.3. Distribution de taille des grains d'amidon

La figure 4a montre bien le déplacement de la courbe granulométrique vers des valeurs de taille plus élevées en présence de carraghénanes et dans une moindre mesure de KCl. Les valeurs des diamètres médians ainsi que celles du pouvoir de gonflement exprimé par le volume (tiré du diamètre médian en volume) du grain d'amidon empesé rapporté à celui du grain initial (6) confirment cette tendance (tableau 1).

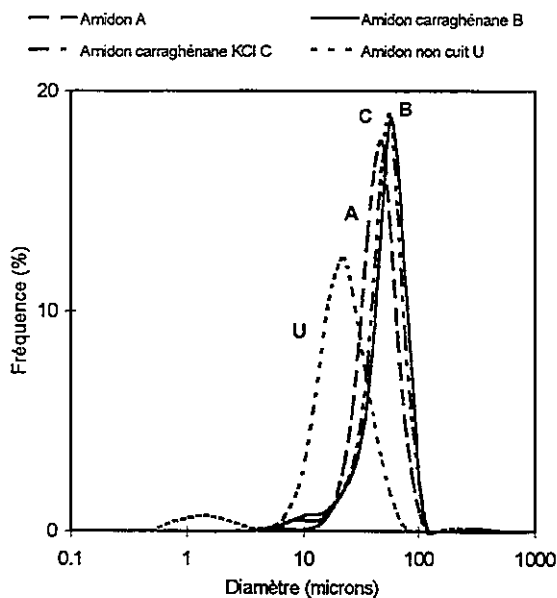


Fig 4a : courbes de distribution granulométrique en volume pour les 3 milieux pour le traitement Brabender.

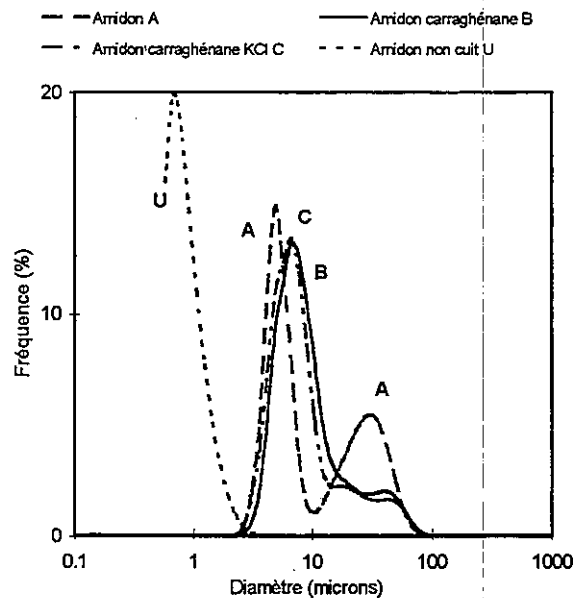


Fig 4b : courbes de distribution granulométrique en nombre pour les 3 milieux pour le traitement Brabender.

En ce qui concerne l'effet de la température, on remarque une augmentation progressive du diamètre médian en volume avec ce paramètre, tandis que le diamètre médian en nombre décroît. Pour comprendre cet effet apparemment contradictoire il faut considérer que le volume de l'ensemble de la population de grains est surtout déterminé par les plus gros grains ; le rôle des fractions de taille plus faible est alors négligeable.

En utilisant en revanche le diamètre en nombre (figure 4b), on accorde le même poids à tous les grains. La diminution du $D(n,0,5)$ avec la température indiquerait une proportion accrue des grains de petite taille provenant d'une rétraction probable des grains d'amidon sous l'effet de la température, ainsi qu'il apparaît par analyse d'images selon le protocole développé en (7). Cette influence est moins nette pour les mélanges comportant des carraghénanes, dont le gonflement des grains d'amidon est plus important.

	Température d'empesage (°C)	Diamètre médian $D(v,0,5)$ (µm)	Pouvoir de gonflement $D(v,0,5)^3/Di(v,0,5)^3$	Diamètre médian en nombre $D(n,0,5)$ (µm)
Amidon 3%	96 <i>Brabender</i>	41,2	10,9	6,1
	96 R	41,6	11,2	5,8
	112 R	44,0	13,2	5,3
	125 R	47,4	16,5	4,7
Amidon 3% carraghénanes	96 <i>Brabender</i>	50,6	20,1	7,3
	96 R	55,6	26,7	6,8
	112 R	57,3	29,2	6,8
	125 R	58,8	31,6	6,3
Amidon 3% carraghénanes KCl	96 <i>Brabender</i>	47,9	17,1	6,6
	96 R	53,1	23,3	6,8
	112 R	54,2	24,7	6,6
	125 R	57,9	30,2	6,1

Tableau 1 : Evolution des caractéristiques de taille des grains d'amidon en fonction de la température de traitement et de la composition du mélange ; R : réacteur

En s'appuyant sur les résultats du pouvoir de gonflement, on peut mettre en relation le gonflement des grains, la viscosité apparente et dans une moindre mesure la valeur du module G' pour l'empois d'amidon ; ceci dans la mesure où la solubilité est négligeable. Quand on introduit les carraghénanes, on augmente de manière très significative à la fois le gonflement et la viscosité apparente. Toutefois la température de traitement qui augmente la taille des grains, diminue la viscosité en présence de carraghénanes à 112 et à 125°C, ce qui pourrait s'expliquer par une dégradation de la structure des carraghénanes en solution. L'addition de KCl provoque un comportement intermédiaire à 60°C.

Nous observons également que la présence de carraghénanes dans la phase continue favorise le gonflement des grains d'amidon de façon systématique, alors que des études portant sur des mélanges amidon/galactomannanes (1) et amidon/xanthane (8) ne mentionnent pas d'effet des hydrocolloïdes sur le gonflement des grains. Toutefois ces études portent sur des amidons natifs (1) ou réticulés (8) empesés respectivement à 96°C et 80°C.

4. CONCLUSION

Le comportement du mélange amidon carraghénanes est gouverné à la fois par le volume de la phase dispersée et par l'organisation de la phase continue. L'utilisation du granulomètre laser nous permet de quantifier le gonflement des grains d'amidon sous l'effet de la température et d'expliquer partiellement l'augmentation de la viscosité en présence de carraghénanes par un

effet de concentration de la phase continue. Mais d'autres mécanismes sont impliqués qui pourraient expliquer que les grains d'amidon gonflent davantage en présence de carraghénanes. La caractérisation de la phase continue, isolée du mélange après traitement, devrait permettre d'apporter quelques éléments à cette question.

Remerciements : nous remercions Mme Patricia Corbière pour son aide technique.

5. REFERENCES

- (1) Alloncle M., Lefebvre J., Llamas G. et Doublier J. L. (1989) A rheological characterization of cereal starch-galactomannan mixtures. *Cereal Chem.*, **66**, 90-93.
- (2) Bagley E. B. et Christianson D. D. (1982) Swelling capacity of starch and its relationship to suspension viscosity - effect of cooking time, temperature and concentration. *J. Texture Stud.*, **13**, 115-126.
- (3) Dintziz F.R., Bagley E.B. et Felker F.C. (1995) Shear-thickening and flow-induced structure in a system of DMSO containing waxy maize starch. *J. Rheol.*, **39**, 1399-1409.
- (4) Doublier J. L., Llamas G. et Le Meur M. (1987) A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures. *Carbohydr. Polym.*, **7**, 251-275.
- (5) Alloncle M. et Doublier J. L. (1991) Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocolloids*, **5**, 455-467.
- (6) Ziegler G. R., Thompson D. B. et Casanovas J. (1993) Dynamic measurement of starch granule swelling during gelatinization. *Cereal Chem.*, **70**, 247-251.
- (7) Loisel C., Cantoni P. et Doublier J. L. (1996) L'analyse d'images comme outil de description des empois d'amidon : relation avec leur comportement rhéologique. *Les Cahiers de Rhéologie*, **15**, 342-348.
- (8) Abdulmola N. A., Hember M. W. N., Richardson R. K. et Morris E. R. (1996) Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked waxy maize starch. *Carbohydr. Polym.*, **31**, 65-78.

PROPRIETES D'ADHESION DES PATES DE FARINE DE BLE

D. GHORBEL, B. LAUNAY

ENSIA, Laboratoire de Biophysique des Matériaux Alimentaires
1 Avenue des Olympiades, 91744, Massy, Cedex

RESUME

L'adhésion des pâtes de farine de blé aux équipements industriels est un problème important dans les industries de cuisson des céréales. Cependant, l'absence de méthode de mesure et l'incompréhension du processus d'adhésion des pâtes constituent un obstacle pour résoudre rationnellement ce problème. Nous avons donc développé une méthode de mesure de l'adhésion sur bande de pâte et étudié l'influence de la teneur en eau de la pâte, de la vitesse de détachement et de la nature du matériau en contact sur les résultats. Les pâtes de farine de blé ayant été considérées par plusieurs auteurs comme ayant un comportement analogue à celui des adhésifs sensibles à la pression (ASP), nous avons pu montrer que le modèle général de Gent et Schultz développé pour les ASP est aussi applicable dans ce cas.

ABSTRACT

Adhesion of wheat flour doughs to processing equipments is a major problem for the baking industries. However, the lack of instrumental methods to measure adhesion properties of wheat flour doughs and the poor understanding of this phenomenon are an obstacle to a solution for this problem. We have developed an instrumental method to measure dough adhesion properties on strips of dough and studied the influence of dough water content, of the rate of debonding and of the nature of the probe material on the adhesion properties of doughs. The results obtained show that the Gent and Shultz model, developed for pressure sensitive adhesives (PSAs), can be applied to wheat flour doughs. This confirms the analogy previously proposed between the adhesive behaviour of doughs and the one of PSAs.

1. INTRODUCTION

L'adhésion est un problème courant dans les industries agro-alimentaires et notamment les industries de cuisson (panification et biscuiterie), où elle peut être à l'origine de divers problèmes durant le processus de fabrication. Alors qu'à l'échelle artisanale ces problèmes peuvent être plus ou moins résolus en appliquant de l'huile ou de la farine sur les surfaces avec lesquelles la pâte est en contact, il n'est pas possible de recourir à ces expédients sur une chaîne industrielle. Dans ce dernier cas, l'adhésion de la pâte aux surfaces des équipements peut être à l'origine de l'interruption de la production, de pertes et de la contamination des équipements, d'où la recherche de matériaux auxquels la pâte adhère peu. L'excès d'adhésivité est particulièrement marqué dans le cas des pâtes de farine de blés issus de translocations génétiques avec le seigle, mais peut être aussi engendré par la formulation ou les conditions de fabrication. Ne disposant pas de méthode standardisée pour évaluer les propriétés d'adhésion des pâtes, les professionnels du métier se basent sur des observations et

des impressions ressenties en cours de manipulation mais cela ne permet pas de prévoir et maîtriser ce phénomène à l'échelle de l'industrie. Les travaux qui ont été publiés durant cette dernière décennie sont basés sur des méthodes qui sont soit subjectives, soit instrumentales, mais souvent mal définies et, bien que les auteurs soient conscients de l'importance des propriétés rhéologiques du matériau dans le comportement d'adhésion des pâtes, leur rôle n'a pas été clairement défini jusqu'ici. L'adhésion, en tant que science multidisciplinaire, englobant aussi bien des aspects d'ingénierie, que de physique et de chimie organique, peut parfaitement s'appliquer à tous les matériaux dont le comportement est proche de celui d'un adhésif. Les pâtes de farine de blé ayant une structure et des propriétés rhéologiques similaires à celles des adhésifs sensibles à la pression, une analogie a été récemment établie entre leur comportement adhésif et le mode de fonctionnement de ces adhésifs. L'adhésion serait dans ce cas la résultante de deux phénomènes distincts :

- des affinités de surface de l'adhésif et de l'adhérent qui dépendent des phénomènes d'énergie de surface des matériaux en contact,
- et les propriétés viscoélastiques du matériau adhésif, qui interviendraient directement dans le phénomène observé.

Le but de ce travail était de mettre au point une méthode de mesure de l'adhésion des pâtes de farine utilisable sur une large gamme de teneurs en eau et donc de consistances, ensuite d'utiliser cette méthode pour une meilleure compréhension du phénomène en faisant varier certains facteurs comme la teneur en eau des pâtes, la nature du matériau en contact et la vitesse du test.

2. MATERIEL ET METHODES

Les pâtes sont de formule simple : farine + eau. La farine est une qualité panifiable OR-SR fournie par les Grands Moulins de Paris. Le pétrissage (7min à 25°C) est effectué au moyen d'un pétrin enregistreur (Farinograph Brabender). Les pâtes reposent ensuite pendant 20min à 25°C.

Une méthode de mesure de l'adhésion des pâtes de farine a été mise au point ⁽¹⁾. Elle consiste à extruder une bande de pâte au moyen d'une cellule spécifique et d'effectuer ensuite un test d'arrachement sur cette bande. Cette dernière est collée sur un support adhésif (« fixation moquette », Tesa). Le principe du test est le suivant (figure 1) : un piston relié à une machine de traction-compression (*Stable MicroSystems* TA.XT2 – 250N), comprime l'échantillon avec une force donnée (48g) et pendant un temps fixé (3,8s), il est ensuite arraché de l'échantillon à vitesse constante (9,6mm/s). Un micro-ordinateur relié à cette machine permet le pilotage et l'enregistrement de la force subie par le piston au cours du temps. Les paramètres retenus dans ce test sont la force maximum du pic d'adhésion (F_{max}) et l'énergie de séparation (ω) donnée par la formule suivante :

$$\omega = \frac{1}{A} \int F v dt = \frac{S \cdot v}{A} \text{ (J/m}^2\text{)} \quad (1)$$

A : surface du piston, v : vitesse de retrait et S : surface sous le pic d'adhésion.

Nous avons fait varier un certain nombre de facteurs, comme :

- la teneur en eau de la pâte : trois pâtes codées : SR43, SR45 et SR47 ayant des teneurs en eau de 43, 45 et 47%, respectivement, calculées sur la base du poids total de pâte.
- la nature du matériau en contact. Nous avons pour cela utilisé six pistons de composition différente : polyméthylmétacrylate (PMMA ou Plexiglas), acier inoxydable, nylon (ou polyamide), chlorure de polyvinyle (PVC), polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon) et polypropylène (PP), de diamètre égal à 10mm. Les caractéristiques énergétiques de

surface de ces pistons ont été déterminées par des mesures d'angles de contact : les résultats sont donnés dans le tableau 1.

- la vitesse de retrait : 0,2 – 0,6 – 2,0 – 6,0 – 9,6mm/s.
- l'épaisseur de la bande de pâte : pour cela, 2, 3 et 4 bandes de pâtes (45% et 47%) ont été superposées pour augmenter l'épaisseur de l'échantillon sans modifier la géométrie de la cellule d'extrusion.

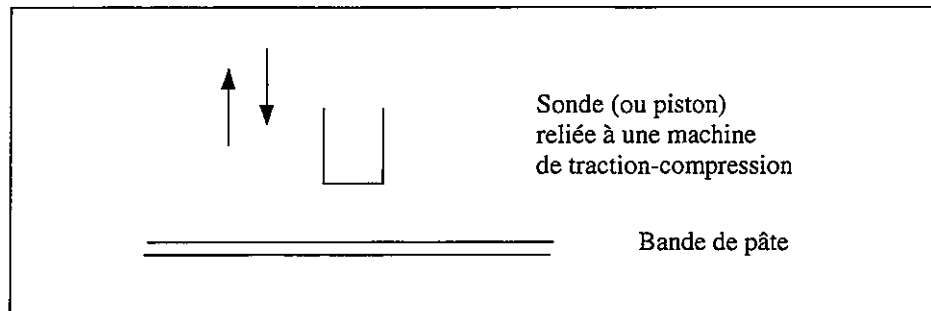


Figure 1 – Schéma de principe du test d'arrachement.

Tableau 1 – Caractéristiques énergétiques de surface des pistons.

γ (mJ/m ²)	PMMA	Acier	Nylon	PVC	PTFE	PP
γ_s^{LW}	47,78	35,38	43,37	46,50	25,13	38,93
γ_s^+	0,06	0,00	0,17	0,00	0,02	1,44
γ_s^-	24,03	19,19	22,42	9,94	6,59	0,55

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3. 1. Influence de l'épaisseur de la couche de pâte

Les mesures effectuées en superposant des couches de pâtes montrent qu'il y a un effet de l'épaisseur de l'échantillon sur l'énergie de séparation (figure 2). Cet effet semble d'autant plus important que la pâte est plus hydratée et tendrait vers un maximum à partir d'une certaine épaisseur. La même allure de courbe est aussi obtenue en représentant ω en fonction de la distance d'enfoncement d_1 du piston au cours de la phase de compression (figure 3). Dobraszczuk ⁽¹²⁾, en réalisant des tests de pelage sur des pâtes de farine, a observé le même type de résultat. Gent et Hamed ⁽¹³⁾ ont obtenu aussi la même allure de courbe avec un adhésif caoutchoutique thermoplastique.

Sachant qu'un accroissement de teneur en eau provoque une augmentation d'épaisseur de la bande de pâte (effet Barus post-extrusion), on voit d'après la figure 3 qu'il tendra à augmenter la distance d'enfoncement, ce qui contribuera à augmenter également ω . Cependant, on constate que cet effet est négligeable devant celui dû directement à la teneur en eau. On peut aussi extrapoler les résultats à une distance d'enfoncement nulle, ce qui correspondrait aux conditions théoriques de mesure de « tack ». Si l'on compare les données obtenues avec une couche de pâte à ces valeurs extrapolées, on observe qu'elles ne sont supérieures que d'environ 4% (SR45) et 9% (SR47) à celles-ci. Pour des distances d'enfoncement n'excédant pas 1,1 mm, on pourra donc considérer que les valeurs de ω sont, en première approximation, très proches de celles que l'on obtiendrait pour $d_1 = 0$. Les

résultats correspondant à des teneurs en eau variables ou à des farines de propriétés différentes reflètent donc essentiellement l'influence de ces facteurs et dépendent peu de l'épaisseur de la bande de pâte.

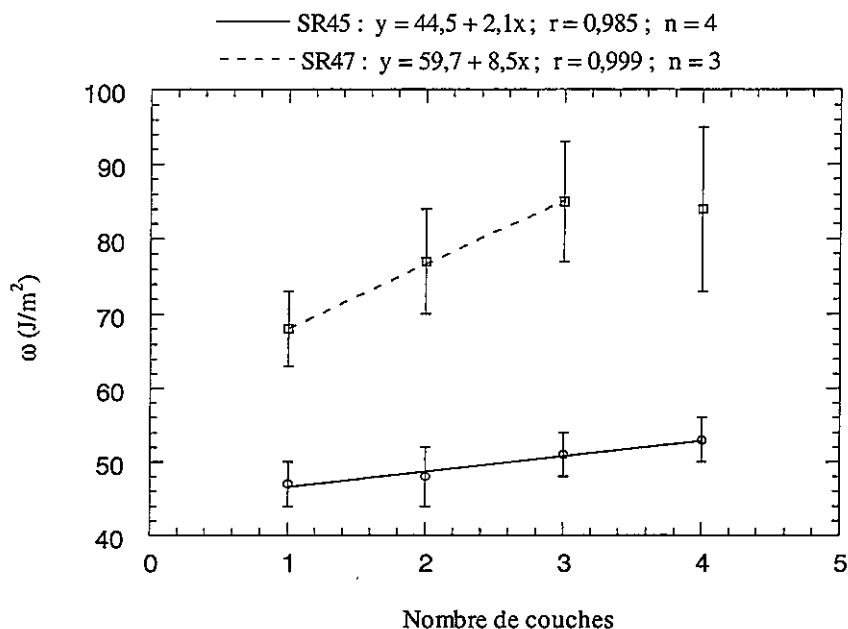


Figure 2 – Energie de séparation en fonction du nombre de couches de pâte, vitesse de retrait : 9,6mm/s. Pâtes : SR45 et SR47, piston en PMMA.

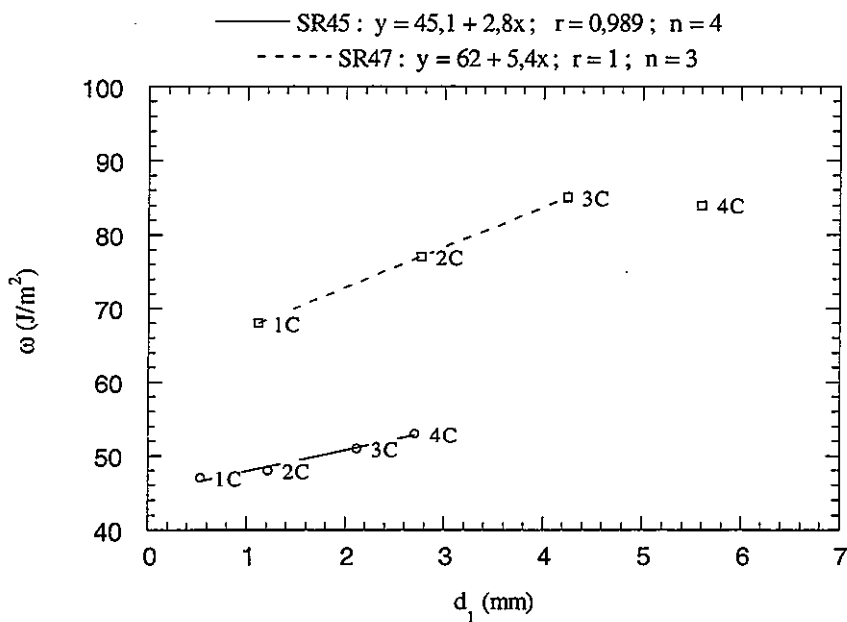


Figure 3 – Energie de séparation en fonction de la distance d'enfoncement, cf. figure 2.

3. 2. Influence de la teneur en eau et du matériau en contact

Les résultats de l'énergie de séparation en fonction de la teneur en eau pour les différents pistons sont donnés sur la figure 4. On observe, avec les six pistons, que l'énergie de séparation augmente avec la teneur en eau quel que soit le matériau en contact. Par ailleurs, elle est, dans le cas des trois pâtes, plus élevée avec le PMMA qu'avec les autres solides. Elle présente les valeurs les plus faibles avec le PTFE, le PP et l'acier. Ces résultats mettent en

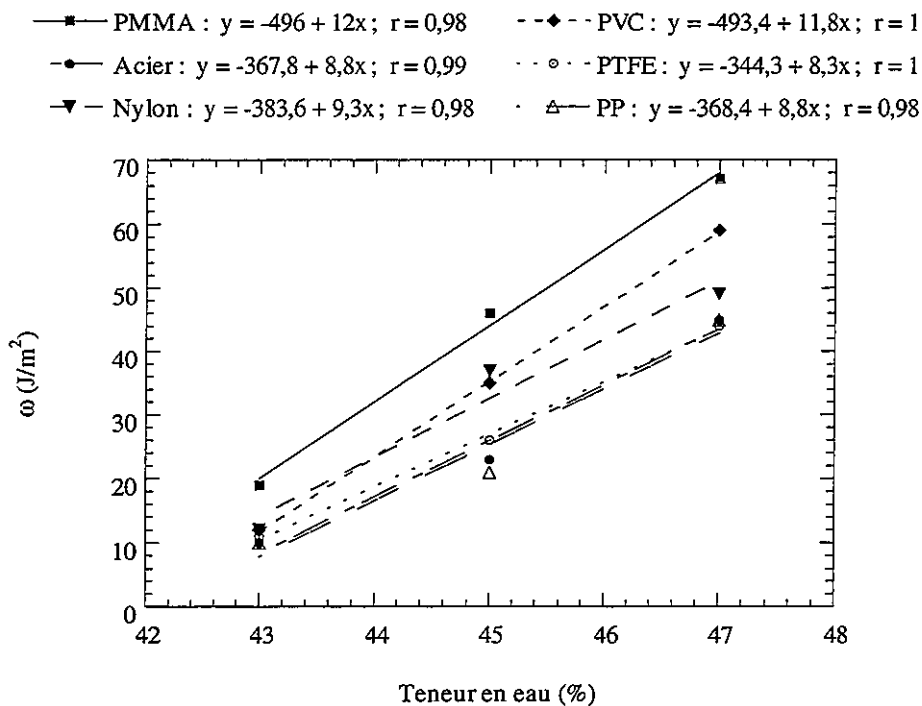


Figure 4 – Variation de l'énergie de séparation en fonction de la teneur en eau des pâtes selon le type de matériau en contact. Vitesse de retrait : 9,6mm/s. Moyenne de trois pétrissées par pâte et trois prélèvements par pétrissée.

évidence non seulement l'importance des propriétés de surface des matériaux en contact dans le phénomène d'adhésion des pâtes de farine, donc l'importance du travail thermodynamique d'adhésion W_0 , mais aussi du caractère polaire et apolaire plus ou moins marqué de ces matériaux. En effet, le PMMA et le PVC ont des valeurs de γ_S^{LW} et de γ_S^+ très proches, mais γ_S^- est beaucoup plus élevé pour le PMMA. Les pâtes échangeraient donc avec le PMMA et le PVC les mêmes interactions apolaires (Lifshitz-Van der Waals), mais plus d'interactions $\gamma_{Pâte}^+/\gamma_{PMMA}^-$ que $\gamma_{Pâte}^+/\gamma_{PVC}^-$, et donc adhèreraient d'avantage au PMMA qu'au PVC. γ_S^+ étant pratiquement nulle pour les deux solides (PVC et PMMA), il n'y aurait donc pas, ou très peu dans le cas du PMMA, d'échanges $\gamma_{Pâte}^-/\gamma_S^+$. Avec l'acier et le PP, nous obtenons pour les trois pâtes des valeurs d'énergie de séparation très voisines (figure 4). Ces deux solides ont des composantes apolaires voisines (35,38 et 38,93mJ/m²) mais des composantes acides et basiques très différentes (cf. tableau 1). γ_S^+ dans le cas de l'acier étant nulle, il y aurait donc des échanges $\gamma_{Pâte}^+/\gamma_{Acier}^-$ mais pas d'échanges $\gamma_{Pâte}^-/\gamma_S^+$ puisque cette dernière composante est, dans ce cas, nulle. Par contre, pour le PP, γ_S^+ et γ_S^- sont toutes les deux non nulles mais, en outre, la valeur de γ_{PP}^+ est significative devant γ_{Acier}^+ qui est nulle et γ_{PP}^- est très inférieure à γ_{Acier}^- . Si l'on admet la présence d'une composante $\gamma_{Pâte}^+$ non nulle, ces résultats tendent à indiquer que $\gamma_{Pâte}^+$ et $\gamma_{Pâte}^-$ doivent jouer toutes deux un rôle dans l'adhésion et, dans le cas de PP et de l'acier peuvent avoir des effets compensatoires. Si, maintenant, nous comparons les résultats obtenus avec le nylon et le PVC, ces solides ayant eux aussi des propriétés acido-basiques différentes, nous observons des valeurs d'énergie de séparation (figure 4) très proches dans le cas des pâtes SR43 et SR45, mais des valeurs assez différentes pour SR47. Ce

résultat pourrait signifier que $\gamma_{\text{Pâte}}^+$ et $\gamma_{\text{Pâte}}^-$ n'évolueraient pas de la même façon avec la teneur en eau.

3. 3. Influence de la vitesse de retrait

Nous avons examiné l'influence de la vitesse de retrait sur les mesures d'adhésion pour les trois pâtes avec le piston en PMMA, les résultats de l'énergie de séparation sont donnés sur la figure 5. On observe une augmentation des propriétés d'adhésion selon une loi en puissance, dont la pente augmente fortement avec la teneur en eau. Le protocole de mesure à vitesse élevée (9,6mm/s) classe les propriétés d'adhésion des pâtes en ordre croissant selon leur teneur en eau. Plus la vitesse diminue, moins le test est discriminant et, à la vitesse la plus faible (0,2mm/s), on observe une inversion dans le classement des pâtes : SR43 deviendrait plus « adhérente » que SR45 et SR47.

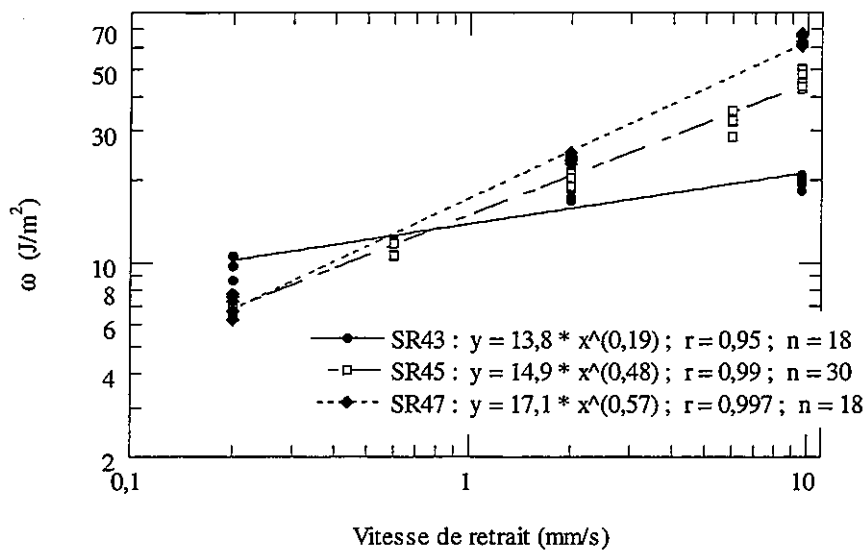


Figure 5 – Energie de séparation en fonction de la vitesse de retrait, influence de la teneur en eau : régression à partir de l'ensemble des points. Piston en PMMA.

Les observations effectuées en cours d'expérimentation montrent que, pour les trois teneurs en eau, lorsque la vitesse de retrait diminue la rupture tend à devenir cohésive. Avec la pâte SR43 et le PMMA on note, après la remontée du piston à la vitesse la plus élevée (9,6mm/s), l'apparition d'une très légère bosse (qui n'existe pas avec le PTFE), ce piston étant cependant parfaitement propre à la fin du test : la rupture est donc interfaciale. A 2mm/s, on observe avec la même pâte une bosse plus importante, et la présence de petits fragments de pâte sur le piston, la pâte restant toujours collée au support adhésif. A 0,2mm/s, la rupture est franchement cohésive : la pâte s'étire en bloc et se coupe en deux, l'un des morceaux étant entraîné par le piston. Avec les pâtes SR45 et SR47, des phénomènes de formation d'une « cloche », la pâte étant cette fois-ci partiellement décollée de l'adhésif, et d'étirement en filaments apparaissent à la vitesse de 9,6mm/s. Cependant, il reste très peu de pâte sur le piston à cette vitesse, et la formation de filaments est d'autant plus importante que la teneur en eau est plus élevée. Ensuite, plus on diminue la vitesse, mieux la pâte reste collée au support adhésif, mais l'étirement en filaments devient de plus en plus marqué ainsi que la quantité de pâte qui reste sur le piston. Cette quantité de pâte est plus importante à 0,2mm/s avec la pâte SR43 ($\approx 9,5\text{mg}$ avec le piston en PMMA) qu'avec SR45 ($\approx 3,0\text{mg}$) ou SR47 ($\approx 1,3\text{mg}$).

Lorsque nous faisons varier pour la pâte SR45 la vitesse de retrait avec les pistons en PMMA, en PVC et en PTFE, nous obtenons, en échelles logarithmiques, des droites exactement parallèles pour le paramètre énergie de séparation ω (figure 6) alors qu'elles sont pratiquement confondues pour le paramètre F_{\max} (figure 7). Ces résultats, observés pour la première fois sur les pâtes de farine, prouvent que :

- le paramètre F_{\max} n'est pas une mesure caractéristique de l'adhésivité des pâtes, contrairement à ce qui est en général admis dans les publications utilisant des méthodes d'arrachement ⁽²⁻⁷⁾ : il dépend probablement uniquement de leur résistance à l'extension, comme nous l'avons vu en examinant les courbes force-déplacement ⁽¹⁾,
- le paramètre énergie de séparation serait égal au produit de deux termes : un terme fonction de la vitesse de retrait du piston, qui suivrait dans cette gamme de vitesse une loi en puissance, et un second terme qui ne dépendrait que des propriétés de surface des matériaux en contact et que nous assimilons au travail thermodynamique d'adhésion W_0 .

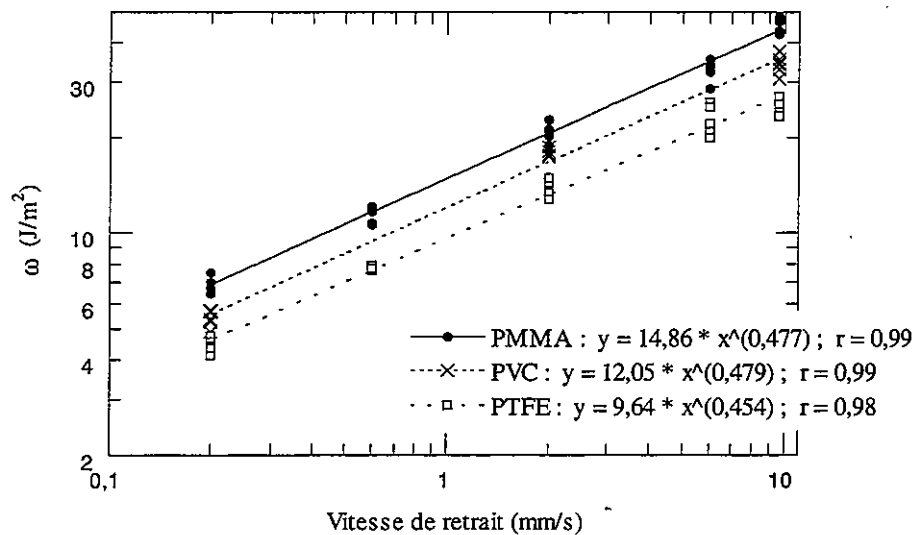


Figure 6 – Energie de séparation en fonction de la vitesse de retrait, influence du matériau en contact. Pâte SR45.

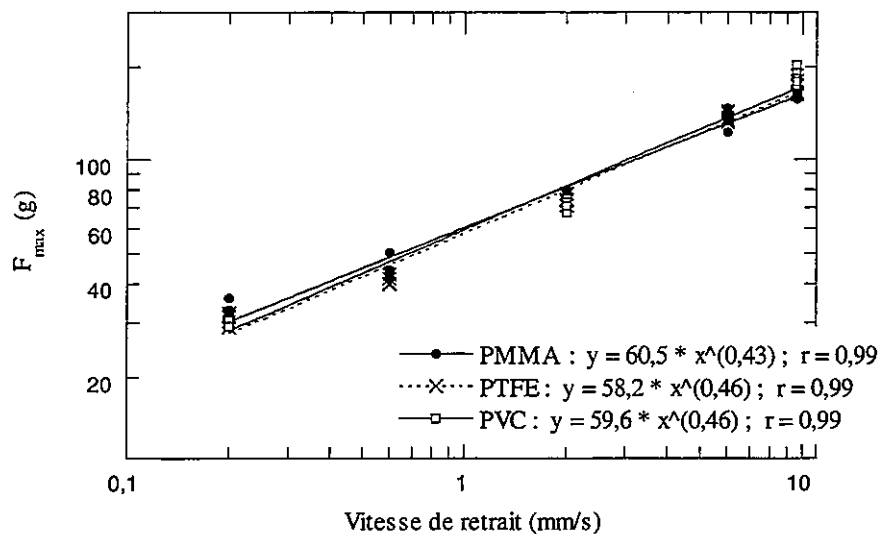


Figure 7 – Force maximum du pic d'adhésion en fonction de la vitesse de retrait, influence du matériau en contact. Pâte SR45.

Des résultats analogues à ceux de la figure 6 ont déjà été observés sur des adhésifs sensibles à la pression et ont permis d'établir le modèle classique de Gent et Schultz ⁽⁸⁾, confirmé ultérieurement par plusieurs auteurs ⁽⁹⁻¹¹⁾ :

$$\omega = W_0 \cdot f(v) \quad (2)$$

$f(v)$ étant une fonction des propriétés rhéologiques de l'adhésif et de la vitesse de retrait.

4. CONCLUSION

Nous avons pu montrer, dans cette étude, l'importance des propriétés rhéologiques des pâtes de farine et des énergies libres de surface des deux matériaux en contact dans le comportement en adhésion, comme dans le cas des adhésifs sensibles à la pression. En dépit de l'impossibilité actuelle de détermination directe du paramètre W_0 , on peut conclure que les propriétés d'adhésion des pâtes de farine suivent le modèle général établi par Gent et Schultz ⁽⁸⁾, au moins dans la gamme des vitesses étudiées.

5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Ghorbel D (1998). Propriétés d'adhésion des pâtes de farine de blé. Méthodes d'évaluation, rôle des énergies libres de surface et du comportement rhéologique des pâtes. Thèse (en cours), ENSIA, Massy, France.
- (2) Dhaliwal A S, Mares D J, Marshall D R (1990). Measurement of dough surface stickiness associated with the 1B/1R chromosome translocation in bread wheats. *J. Cereal Sci.* 12 : 165-175.
- (3) Chen W Z (1992). Dough stickiness, causes and measurements. PhD dissertation, Kansas State University, Manhattan, Kansas.
- (4) Chen W Z, Hosney R C (1995). Development of an objective method for dough stickiness. *Lebensm.wiss. Technol.* 28 : 467-473.
- (5) Heddleson S S (1994). Pressure-sensitive adhesive properties of wheat flour dough. PhD dissertation, North Carolina State University, Raleigh.
- (6) Heddleson S S, Hamann D D, Lineback D R (1993). The Dahlquist criterion: applicability of a rheological criterion to the loss of pressure-sensitive tack in flour-water dough. *Cereal Chem.* 70 : 744-748.
- (7) Heddleson S S, Hamann D D, Lineback D R, Slade L (1994). Pressure-sensitive adhesive properties of wheat flour dough and the influence of temperature, separation rate and moisture content. *Cereal Chem.* 71 : 564-570.
- (8) Gent A N, Schultz J (1972). Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic materials. *J. Adhesion.* 3 : 281-294.
- (9) Andrews E H, Kinloch A J (1973). Mechanics of adhesive failure. I. *Proc. R. Soc. Lond. - A.* 332 : 385-399.
- (10) Andrews E H, Kinloch A J (1973). Mechanics of adhesive failure. II. *Proc. R. Soc. Lond. - A.* 332 : 401-414.
- (11) Maugis D, Barquins M (1978). Fracture mechanics and the adherence of viscoelastic bodies. *J. Phys.* 11 : 1989-2021.
- (12) Dobraszczyk B J (1997). The rheological basis of dough stickiness. *J. Texture Stud.* 28 : 139-162.
- (13) Gent A N, Hamed G R (1977). Peel mechanics of adhesive joints. *Polymer Engineering and Science.* 17 : 462-466.

COMBIEN DE SUCRE ET LAIT DANS VOTRE CAFÉ

CAROLE MOULES, ESTHER BUAH-ACKIM
Camtel Ltd, 5 Carrington House, 37 Upper King Street,
ROYSTON, Herts SG8 9AZ UK

RESUME

From the perception of taste black coffee is 'astringent' in nature as is black tea and red wine. It is also well known that the addition of sugar and/or milk offsets this astringency as perceived at the palette. Both tea and red wine contain large molecules, the tannins. Coffee may also contain tannins or other related molecules which are also preferentially adsorbed to the liquid / air interface.

The suppression of the taste of astringency by sugar and milk correlates well with the substantial effect on the film growth of black coffee. It is possible that artificial whiteners and sweetening agents could be ranked by quantitative interfacial rheological data which could be related to 'psycholeptic' appreciation.

1. INTRODUCTION

Interfacial rheological tests were carried out using the CIR-100 Interfacial Rheometer in simple shear mode to measure different coffee mixes and milk in time sweep mode with a fixed frequency of 3Hz and strain amplitude of 5000 μ radians at 25° C. Air was the reference phase and water was measured to establish a pure liquid for comparison. Water is useful as a bench mark as it has negligible surface viscosity (η_s) and no surface elasticity (G_s) and will be time independent. The coffee was made with a spoonful of a well-known freeze-dried brand placed in a mug to which boiling water was added. Variations to the black coffee were made using the equivalent of a spoonful of sugar and sufficient cold milk (both half fat and full fat to turn the colour to the 'normal English' white version!

Approximate concentrations were in the order of: -

Black coffee on its own (~1.5gm in 250ml) 0.6% w/v

Sugar or sucrose (~5gm in 250ml) 2% w/v

Milk (~40ml in 250ml) 15% v/v

These initial tests were primarily 'look see' in order to establish the criteria for more 'scientifically' based procedures.

A few tests were conducted on tea and red wine for added interest.

2. RESULTS

Figs.1&2 show surface rheological properties, G_s' and η_s' respectively of water, black coffee, black coffee + sugar, black coffee + full fat milk, black coffee + half fat milk, black coffee + sugar + half fat milk and black coffee + sugar + full fat milk. Black coffee shows a steadily growing film which the sugar and milk greatly suppress.

For completeness both full fat and half fat milk were measured at the surface. Full Fat milk (FF) has a falling η_s' and growing G_s' both of which reach steady state after ~500 seconds. Note that the effect of the bulk FF increases the inertia on the measuring system which is manifested as negative elasticity when compared to the reference of air. Half Fat milk (HF) appears to have a very slight growing η_s' and G_s' over the observed time-scale of 600 seconds, η_s' being slightly lower than FF but G_s' slightly higher, Fig. 3.

Surface Elasticity of Coffee Drinks

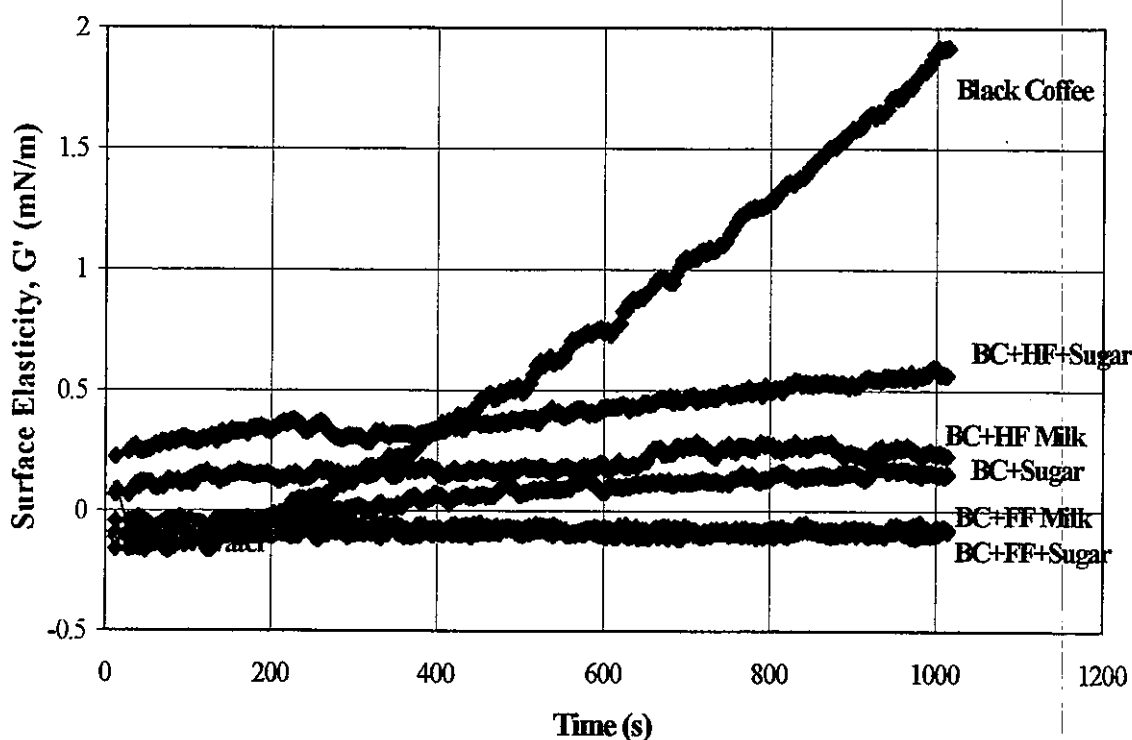


Figure 2 Surface Elasticity of Coffee

The film decrease caused by sugar alone on G_s' is greater than the mix with HF milk and sugar and slightly less than that of FF milk and sugar combined. The effect on η_s' is similar to that for coffee with HF & sugar. Coffee with FF & sugar further decreases η_s' compared to sugar alone and completely removes the elastic property.

It can be seen that black coffee alone has a much stronger film growth than any mix containing milk and/or sugar. FF milk alone and FF & sugar together have the same effect on the black coffee i.e. reduce η_s' to about a fifth of that at 600 seconds ($30 \mu\text{N.s/m}$ cf. to $140 \mu\text{N.s/m}$) and totally destroy the elastic behaviour. HF alone reduces both the ageing and value of η_s' and G_s' more than HF & sugar i.e. sugar lessens the effect of the HF milk but not FF.

Viscosity of Coffee Drinks

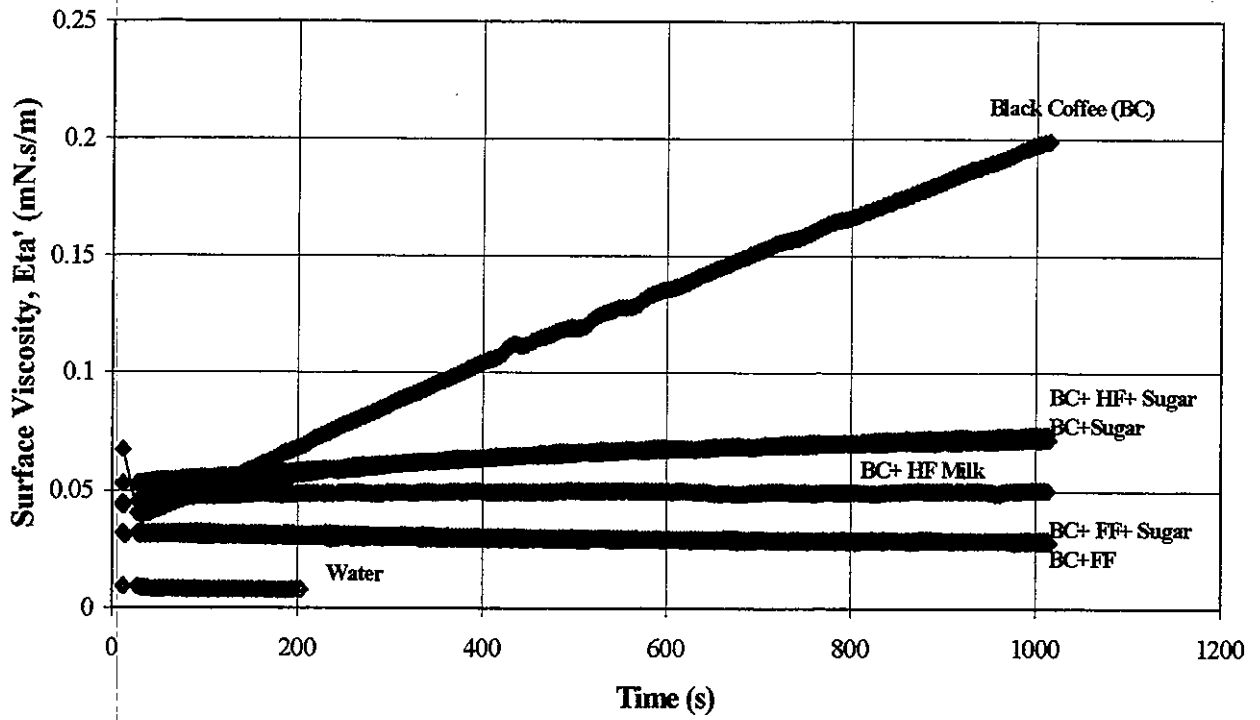


Figure 2 Surface Viscosity of Coffee

Interfacial Properties for Milk & Water

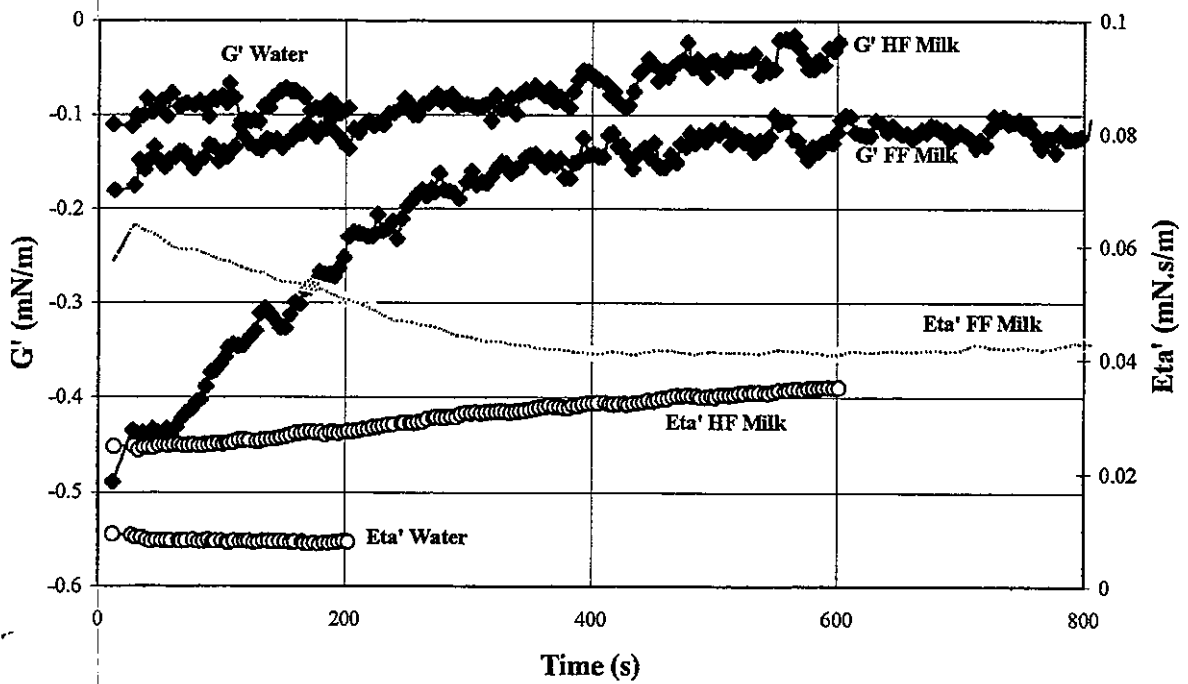


Figure 3 Surface Properties of Milk and Water

The results are interesting in their own right as scientific data. The applied knowledge to the research field of the product application (e.g. to coffee producers, coffee whitener manufacturers, sugar & sweetener manufacturers and vending product suppliers) is potentially enormous.

Black coffee on its own gives substantial interfacial film growth such that from 0 –600 seconds G_s' goes from ~0 to 800 μNm^{-1} and η' goes from ~0 to 140 $\mu\text{Ns.m}^{-1}$. However when sugar and/or low-fat milk or high-fat milk are added to the coffee there is a substantial lowering of film capacity of the resulting mixture. Although both η_s' and G_s' reflect these additives, the interfacial elasticity time profile is probably more discriminating between the various systems.

From the personal sensory capacity it is well known that black coffee has a 'bitter' taste. Black tea also has this property, along with red wine. The latter are known to contain large molecules: the tannins. Coffee may also contain tannins or other related molecules which are also preferentially adsorbed to the air/aqueous interface. It is also well known that the addition of sugar and milk offsets this bitterness as perceived at the palette. If the black coffee with sugar is considered first as being the simplest combination, the effect of the addition of the sugar is seen to suppress the growth of η_s' and G_s' . This correlates with the suppression of the taste of bitterness in a meaningful way.

With regard to the coffee plus HF or FF milk there is seen to be a systematic reduction in the film forming behaviour of these systems going from black coffee plus HF milk to black coffee plus FF milk. The logical explanation here is that there is competition for adsorption for the bitter 'tannin like' molecules in the coffee between the aqueous/air interface and the aqueous/oil (milk) interface. It is not possible to measure the aqueous/oil interface in the white coffee so any adsorption which takes place here will not be seen.

The assumption from these tests must be that the 'bitter' molecules in the coffee are being preferentially adsorbed to the aqueous/oil interface and thus removed completely from the aqueous/air interface. This explanation will rank the HF milk and FF milk in the right order. The FF milk presents a larger interfacial area (water/oil) than the HF milk and so would be expected to have a greater capacity to adsorb the 'bitter' molecules.

3. CONCLUSION

The CIR-100 Interfacial Rheometer can readily measure the interfacial properties of coffee and display the different data obtained by the addition of sugar and/or milk. It can also discriminate between HF and FF milk used as the whitener. From these simple tests it is possible to expect that artificial whiteners and sweetening agents could equally well be ranked by quantitative interfacial rheological data which could be related to "psycholeptic" appreciation (psychological perception of taste).

4. COMPARISON WITH TEA & RED WINE

Some additional experiments were made on tea and red wine to see if similar results were found. The surface elasticity only of tea is reported for comparative purposes. A selection of tea mixes made from tea bags are shown in Fig. 4.

Elasticity of Tea

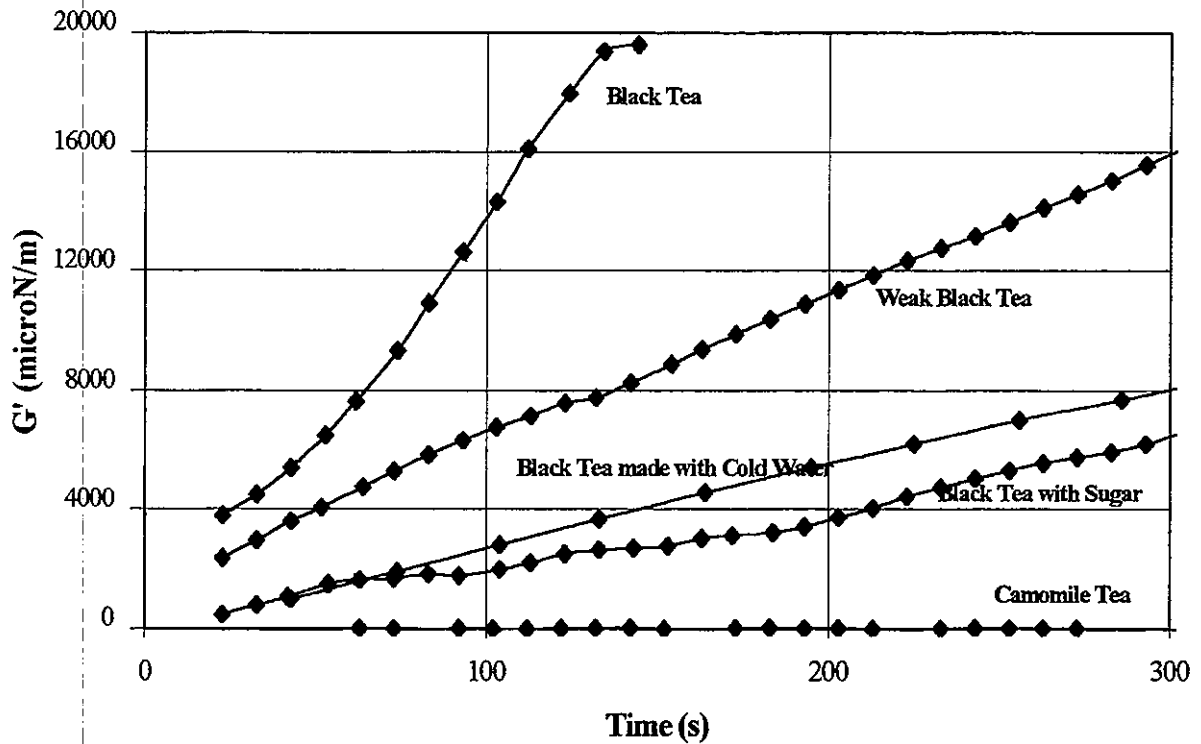


Figure 4 Surface Elasticity of Black Tea mixes

Again Black Tea has the strongest film growth and sugar has a significant effect on slowing the rate of increase. Similarly lowering of film growth occurred when the tea was diluted with more water. An experiment to make tea with cold water was conducted with a further decrease in the rate of growth. Finally a special 'camomile tea' was made which showed no film at all in the observed very short time-scale.

Red Wine showed no significant interfacial rheological properties within the first hour despite the fact that tannin is present although there was a gradual increase in the curves for both elasticity and viscosity. By sitting the sample vessel in a dish containing hot water the temperature increased the rate of growth and after leaving the warmed wine to sit overnight there was an even greater interfacial rheological response. Fig. 5 shows red wine measured after pouring from the bottle, then after a simple warming process followed by a repeat the following day.

**Comparison of Red Wine - Room Temperature & Warmed
@ 3 Hz, 3000 microrads**

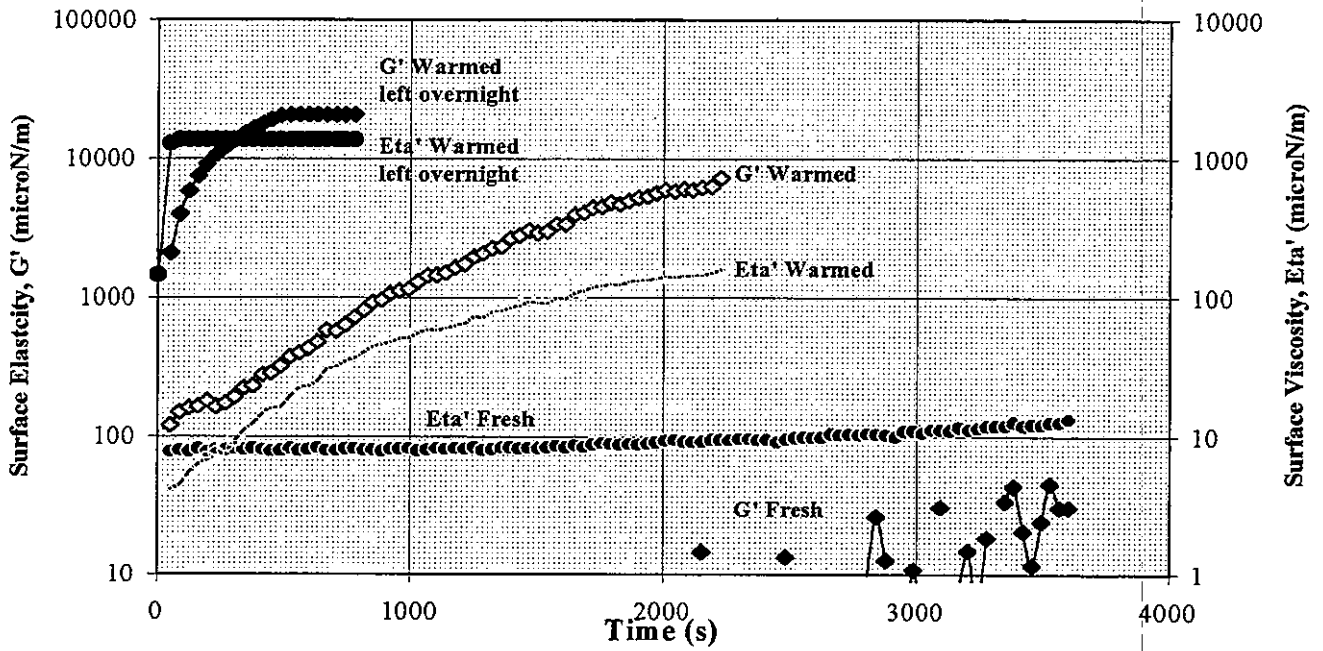


Figure 5 Surface Elasticity and Viscosity of Red Wine

CARACTERIZACIÓN TIXOTRÓPICA DE LA MIEL DE AZAHAR A ALTAS VELOCIDADES DE DEFORMACIÓN

Barracó, M.; Adrià, M.A.; Torres, R.; Surià, P.
Dpt. Mecànica de Fluids. ETSEI de Barcelona
Avda. Diagonal, 647. Barcelona-08028

RÉSUMÉ

Nous présentons dans cette étude l'influence du temps dans le comportement rhéologique du miel du *Citrus aurantium* sp. L'observation des rhéogrammes relève l'existence des zones nettement différenciées (newtonienne, pseudo-plastique, rupture structurelle et branche descendant). On constate aussi un caractère tixotropique. L'aspect tixotropique est étudié pour une vitesse de cisaillement constante (1.000 rpm) et on observe la variation de la contrainte tangentielle en fonction du temps. Les températures essayées ont été des 36°C jusqu'au 30°C (pour ne pas avoir de la rhéo-destruction). Nous avons défini la contrainte d'équilibre τ_e et le paramètre $\tau-\tau_e$ qui représente le comportement tixotropique pour chaque condition d'essais.

RESUMEN

Las características tixotrópicas de los agregados de partículas se manifiestan cuando, por causa del cizallamiento a que es sometido, se producen reestructuraciones estructurales que modifican la tensión de cizalla para una misma velocidad de deformación. La descripción y cuantificación de este comportamiento es sumamente complejo debido fundamentalmente: (i) a la propia naturaleza de las estructuras formadas y, (ii) al tratamiento reológico efectuado. La medida de las propiedades tixotrópicas resulta de mayor importancia en la manipulación general de fluidos y los diferentes protocolos experimentales facilitan parámetros que definen y condicionan el tratamiento general.

1.- INTRODUCCIÓN

1.1 Caracterización polínica

Mediante el análisis polínico se pone de manifiesto la proporción mayoritaria de la especie vegetal que define la miel.

1.2 Caracterización reográfica

Es usual adjudicar un comportamiento newtoniano a las mieles. Este criterio es válido cuando se actúa a niveles de velocidades de deformación pequeñas. Sin embargo cuando las necesidades de cizallamiento son más intensas se pone de manifiesto un comportamiento alejado de la newtoniedad. Es en este sentido que se analiza el comportamiento reográfico completo a velocidades de deformación elevadas enunciando parámetros de comportamiento que definen la ecuación constitutiva y permitan la comparación entre diferentes tipos de mieles.

Sometida la muestra a velocidades de deformación elevadas, se obtiene un reograma como el indicado en el esquema de la figura 1 en la que se puede observar distintas zonas claramente diferenciadas:

Zona 1. Corresponde a la zona de velocidades de deformación bajas y de comportamiento puramente viscoso y newtoniano. Abarca desde $\tau = 0$ hasta $\tau = \tau_i$ (tensión inicial). Físicamente las partículas fluidas se mueven y se orientan en la dirección del cizallamiento.

Zona 2. A partir de τ_i y aumentando las velocidades de deformación se produce una zona de características pseudoplásticas. El punto final de esta zona corresponde a τ_r . Las partículas se deforman fuertemente hasta producirse una nueva estructuración del conjunto (reodestrucción en τ_r).

Zona 3. Es la correspondiente al cizallamiento post-reodestrucción. Es una zona de comportamiento anómalo (a mayor velocidad de deformación corresponde una tensión menor). Esta manera de comportarse es debida a la reestructuración de las partículas fluidas que hacen variar la naturaleza del conjunto.

Zona 4. Es el tramo descendente (desde la velocidad de deformación máxima hasta cero. No es de extraordinario interés pero si implica las condiciones de configuración del bucle reológico.

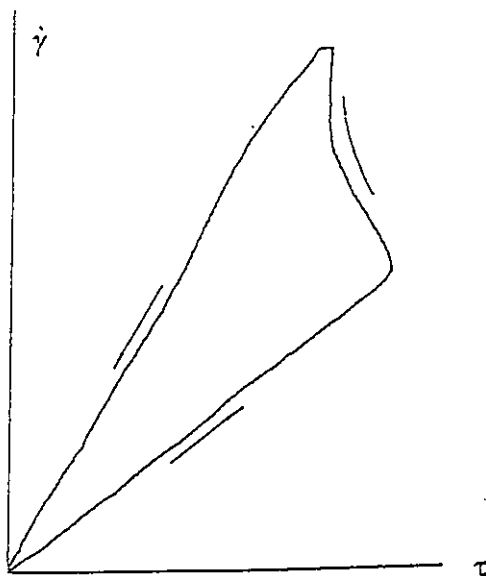


Figura 1

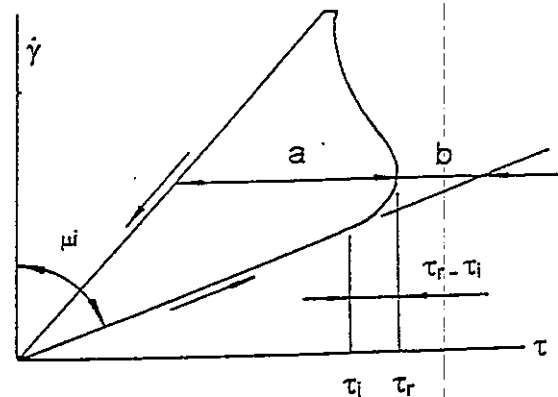


Figura 2

1.3 Parámetros de caracterización

Las características del antes mencionado bucle reológico y que se describen en la bibliografía convencional son (ver figura 2):

- τ_i : tensión límite del comportamiento newtoniano
- τ_r : tensión de reodestrucción

$\tau_r - \tau_i$: indicador de la uniformidad reológica de diferentes muestras

μ_i : viscosidad de la zona newtoniana

a: máxima anchura del bucle reográfico. Relacionada con el comportamiento tixotrópico

b: diferencia de tensiones existentes entre el punto de reodestrucción y la tensión correspondiente al comportamiento newtoniano a la misma velocidad de deformación. Está relacionada, también con el comportamiento tixotrópico.

b/ $(\tau_r - \tau_i)$: indicador de la forma en que se va produciendo la reodestrucción y el porcentaje de muestra que se reestructura.

b/**(a+b)**: indicador del porcentaje de reodestrucción inicial.

Los parámetros definidos pueden reflejar la constitución del fluido para cada tipo de miel y para cada condición ambiental (temperatura).

En todos los casos el hecho de la existencia del bucle reográfico ya presupone un carácter tixotrópico y cualquier parámetro que defina la diferencia entre los tramos ascendente (velocidades de deformación crecientes) y descendente (velocidades de deformación decrecientes) pueden servir para la caracterización tixotrópica.

Sin embargo los efectos de inercia de los sistemas de medida, y a alta velocidad son más importantes, pueden enmascarar los resultados razón por la cual su valor es solo significativo a nivel comparativo.

1.4 Modelización propuesta

Partiendo del comportamiento tixotrópico y tomando como punto de partida la tensión tangencial inicial ($t = 0$) a la velocidad de deformación constante fijada, se determina la tensión de equilibrio τ_e y se valora el parámetro, $\tau - \tau_e$, en función de la temperatura. Se propone una ley del tipo:

$$\tau - \tau_e = K e^{-K't}$$

En la que, K es la diferencia de tensiones iniciales relacionada con los valores inicial y final de la tensión tangencial en el tramo tixotrópico analizado. K' caracteriza el amortiguamiento tixotrópico que resulta específico para cada tipo de miel y que constituye, por lo tanto, un coeficiente de modelización tixotrópica.

La variación de ambos coeficientes con la temperatura facilitarán la información referente a la estabilidad tixotrópica y la existencia de comportamientos anómalos a justificar por análisis estructural.

2.- RESULTADOS

Se han realizado las pruebas tixotrópicas en un sistema viscosimétrico de cono-plato tipo Ferranti-Shirley fijando la velocidad de deformación a 1.000 rpm midiendo la tensión tangencial existente a esta velocidad de deformación en función del tiempo.

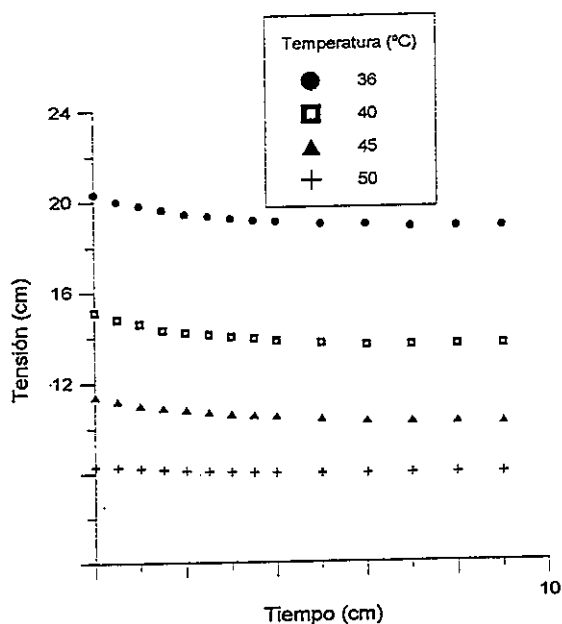


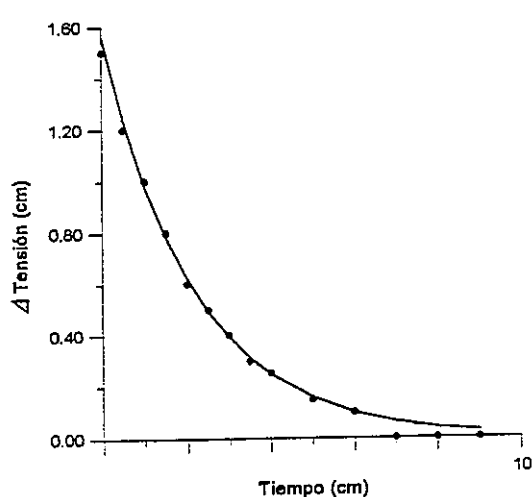
Figura 3

$$\tau(\text{cgs}) = \tau(\text{cm}) \cdot K_{\text{graf}} \cdot K_{\text{amp}} \cdot K_t \quad (K_{\text{graf}} = 5,15 ; K_{\text{amp}} = 5 ; K_t = 1.053,9)$$

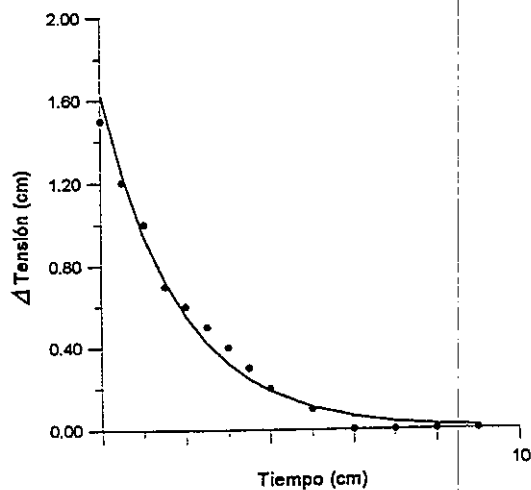
$$\dot{\gamma}(\text{s}^{-1}) = \gamma(\text{cm}) \cdot K_{\text{graf}} \cdot K_{\dot{\gamma}} \quad (K_{\text{graf}} = 60,97 ; K_{\dot{\gamma}} = 5,55)$$

$$t(\text{s}) = t(\text{cm}) \cdot K_t \quad (K_t = 2)$$

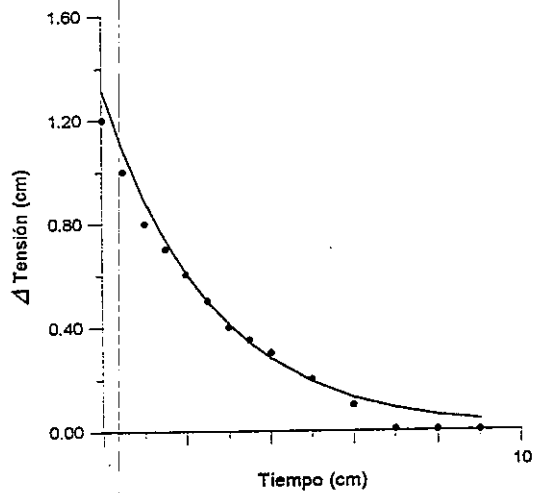
Las expresiones propuestas han sido corroboradas por la experimentación. En este sentido, los valores de K y K' siguen, a cada temperatura le expresión: $\tau - \tau_0 = K e^{(K' \cdot t)}$. K y K' siguen, en función de la temperatura leyes de expresión analítica compleja (se adjuntan algunos de estos valores en la tabla siguiente)



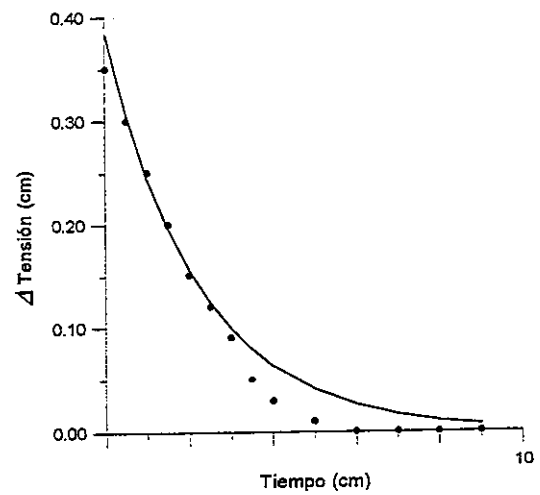
(A)



(B)



(C)



(D)

Figuras 4

T(°C)	36	40	45	50
K	1,555	1,719	1,311	0,383
K'	- 0,459	- 0,540	- 0,387	- 0,450

La temperatura de 40°C presenta un valor de comportamiento anómalo en el coeficiente de tensión inicial. K' muestra un menor amortiguamiento en la característica tixotrópica definida. Este comportamiento puntualmente anómalo se ha descrito en numerosas referencias adjudicándolas a procesos de reestructuración.

3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Macosko, C.W. (1993) Rheology, principles, measurements and applications. VCH Publishers
- [2] Barracó et al. (1992) Viscometrical and elastical behaviour of tillia sp. honey. 11th. International Congress on Rheology . Bruselas
- [3] Centre National de la Recherche Agronomique (1994) Traitement industriel des fluides alimentaires non newtoniens. Cologne du Gers.
- [4] Barracó et al. (1995) Características reológicas diferenciales en la miel de Eucaliptus sp. y de Acacia sp. XXV Reunión Bienal de la R.S.E de Física. Santiago de Compostela.
- [5] Mewis, J. (1994) La tixotropie. Les cahiers de Rhéologie (v.XII)

REOLOGÍA DE MAYONESAS CON BAJO CONTENIDO EN ACEITE EMULSIONADAS CON YEMA DE HUEVO DESHIDRATADA. EL PAPEL DE LA FASE CONTINUA.

C. PASCUAL, M.C. ALFARO y J. MUÑOZ
Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Sevilla.
P. García González, s/n. 41012 Sevilla (España)

RESUMEN

La optimización de formulaciones alimentarias con bajo contenido en calorías constituye uno de los principales objetivos de la industria alimentaria, dado el creciente mercado de estos productos. Las mayonesas con bajo contenido en grasas deben imitar las características macroscópicas de mayonesas tradicionales con alto contenido en aceite. Por ello, es vital el papel de la estructura tridimensional formada por los hidrocoloides en la fase continua de la emulsión.

El objetivo de este trabajo ha sido determinar a 20°C las propiedades de flujo de estas emulsiones O/W y las propiedades viscoelásticas dinámicas en zona lineal. La comparación con la curva de flujo de la fase continua ha permitido comprobar el papel dominante de ésta última en el flujo de la emulsión.

SUMMARY

The increasing trend in nutritional and health awareness is leading to a demand from the consumer in the West for reduced oil content food emulsions and other modified spreads. It is an important challenge for the Food industry to optimize the performance of low-calorie formulations, which must mimic the macroscopic properties of full oil emulsions in terms of physical appearance, mouthfeel, texture, long-term stability, flavour and other organoleptic properties.

The objective of this work was to carry out a rheological characterization of low fat emulsions, containing spray-dried egg yolk as emulsifier, at 20°C. The vital role of the continuous phase as for the shear flow of these O/W emulsions has been checked.

1.- INTRODUCCIÓN

La tendencia actual en el mundo de la nutrición y dietética es a consumir productos bajos en calorías, denominados popularmente "light". El mercado de emulsiones alimentarias tipo mayonesas era del orden de 38 millones de litros en España en 1997, alcanzando las mayonesas con bajo contenido en grasa (salsas finas) una cuota de mercado del 17%. El hecho de retirar parte del aceite crea la necesidad de añadir aditivos alimentarios, hidrocoloides, para asegurar la estabilidad de la emulsión.

El objetivo de este trabajo ha sido determinar las propiedades de flujo y las propiedades viscoelásticas dinámicas en zona lineal. Se han utilizado reómetros CR y CS empleando

sistemas sensores placa-placa rugosos a fin de tratar de eliminar la aparición de fenómenos de deslizamiento. Adicionalmente, se compara la reología de emulsiones que contienen almidón modificado como único polisacárido con la de emulsiones estabilizadas por complejos formados por goma xantana y almidón modificado. La comparación con la curva de flujo de la fase continua ha permitido comprobar el papel dominante de esta última en el flujo de la emulsión. Por otro lado, la comparación de los espectros mecánicos y de los correspondientes espectros discretos de relajación de la emulsión y la fase continua indica la existencia de una significativa contribución de la fase oleosa dispersa a la estructura de la emulsión. El efecto de un aumento progresivo de la concentración de goma xantana se interpreta sobre la base de un mecanismo tipo "depletion flocculation" junto con un mecanismo de estabilización estérica, que adquiere un papel más relevante al ir aumentando dicha concentración.

2.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.1. Fenómenos de deslizamiento

Como paso preliminar, los sensores usados para este estudio fueron calibrados con un aceite Newtoniano y con un fluido estándar no Newtoniano, A1 (una disolución de poliisobutileno en decalín)⁽¹⁾. Los resultados obtenidos en el reómetro CR fueron buenos, aunque se tuvieron que corregir los resultados del sensor placa-placa rugoso para el comportamiento de fluidos no Newtoniano⁽²⁾. El fenómeno de deslizamiento ocurre en el flujo de sistemas de dos fases debido al desplazamiento de la fase dispersa de los alrededores del sólido. Una de las formas en las que este efecto se pone de manifiesto es en la falta de reproducibilidad en las medidas de viscosidad de la muestra usando diferentes sistemas sensores.

En la Figura 1 se representa la viscosidad frente a la velocidad de cizalla de una emulsión preparada con yema de huevo deshidratada, almidón modificado y un 0.4% de goma xantana, con cuatro sistemas sensores diferentes. Los distintos resultados obtenidos, obsérvese que el sensor de superficie rugosa es el que da las mayores viscosidades, demuestra que el fenómeno de deslizamiento afecta a las medidas reológicas si no se usa un sensor especial que evite este efecto. Por tanto, para realizar una caracterización reológica más detallada se ha usado un sensor placa-placa rugoso⁽³⁾.

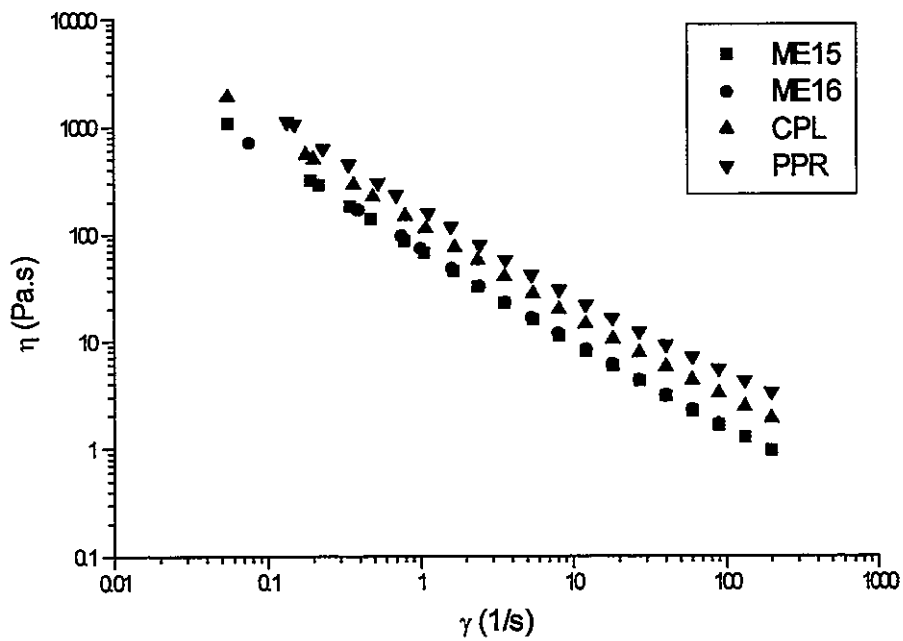


Figura 1

2.2. Efecto del incremento de la concentración de goma xantana.

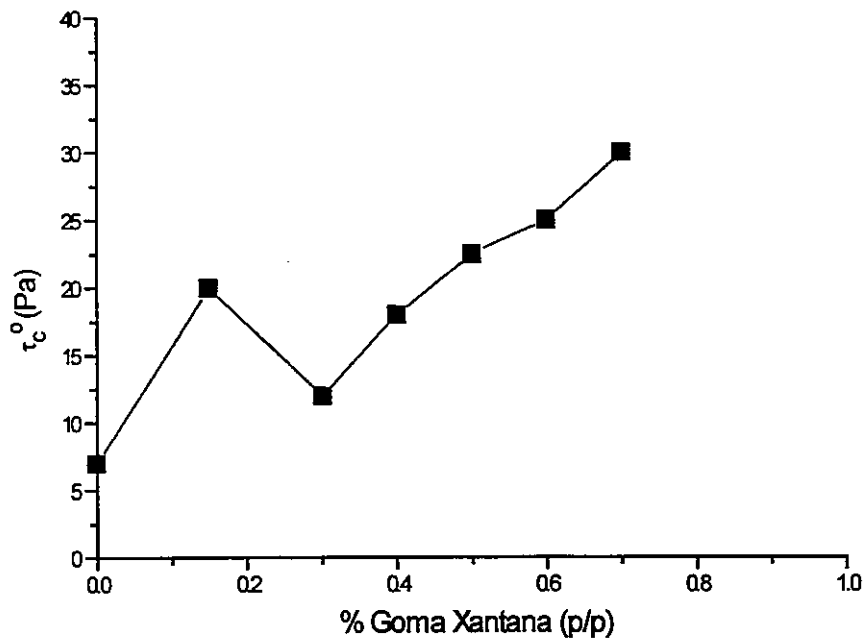


Figura 2

Barridos de frecuencia en cizalla oscilatoria

El mecanismo para alcanzar propiedades no lineales es el mismo que el observado para emulsiones sin goma xantana. Sin embargo, la caída en G' es menos pronunciada y el

esfuerzo crítico es mucho mayor. De hecho el esfuerzo crítico tiene tendencia a aumentar con la proporción goma xantana/almidón modificado. Hay que destacar el valor tan elevado para la emulsión con un 0.15% de goma xantana.

La forma del espectro mecánico no cambia significativamente conforme aumentamos la concentración de goma xantana. G'' normalmente muestra un mínimo a una frecuencia intermedia que localiza al módulo plateau (G_N^0) en la curva de G' , sin embargo G_N^0 se localiza mejor haciendo la representación de la tangente de pérdida frente a la frecuencia⁽⁴⁾.

Figura 3: Barrido de frecuencia dentro de zona lineal para emulsiones con distinto % de goma Xantana.

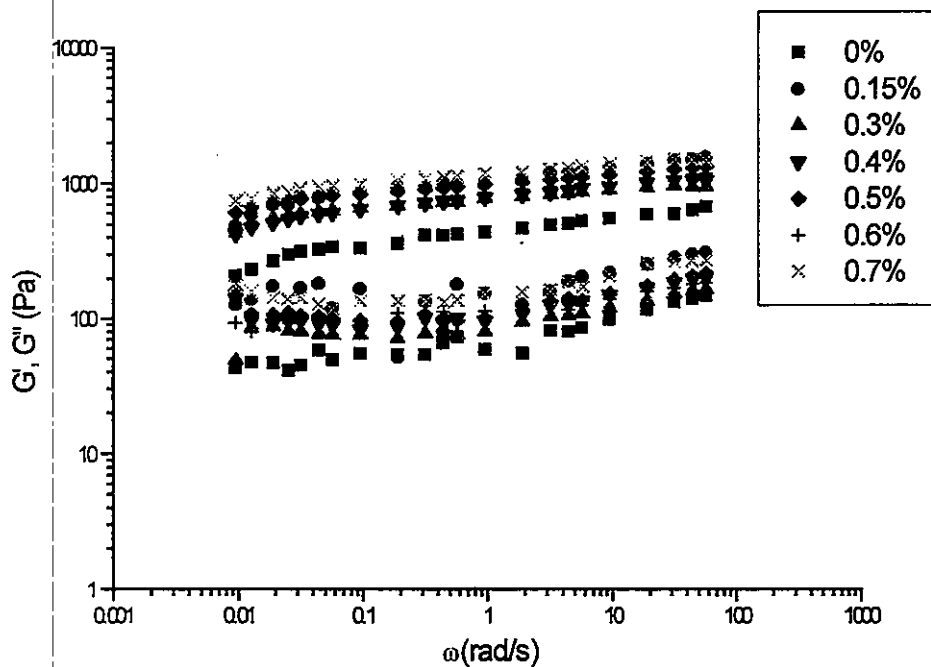


Figura3

La existencia de tal mínimo o de la zona plateau en las curvas de G'' se ha relacionado en reología de polímeros a la existencia de entrecruzamientos entre cadenas de macromoléculas. Es por esto por lo que en emulsiones concentradas, este comportamiento se ha asociado a las fuertes interacciones entre las gotas de aceite. En estos sistemas G_N^0 debe asociarse fundamentalmente a la densidad de entrecruzamientos en el entramado estructural formado por los hidrocoloides en el medio continuo⁽⁵⁾.

Conforme aumenta la concentración de goma xantana se observa un máximo en G_N^0 a la concentración de 0.15% seguido de un drástico descenso en el 0.3% y después para valores con más concentración de goma crece lentamente. Algunos autores atribuyen este fenómeno a un mecanismo tipo "depletion-flocculation"⁽⁶⁾ junto con un fenómeno de estabilización estérica cada vez más importante al aumentar la concentración de goma xantana.

Espectro de relajación

La conversión de los datos de oscilatorio a espectros discretos de relajación permite interpretar las propiedades viscoelásticas en el dominio del tiempo. Los espectros se han

determinado ajustando los datos obtenidos en cizalla oscilatoria al modelo de Maxwell Generalizado, usando un método de regresión lineal iterativa⁽⁷⁾:

$$G' = \sum_{i=1}^N G_i \omega^2 \lambda_i^2 / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad (1)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^N G_i \omega \lambda_i / (1 + \omega^2 \lambda_i^2) \quad (2)$$

El correspondiente espectro discreto de relajación, se analiza usando la ecuación empírica de Madiedo⁽⁸⁾:

$$H(\lambda) = \frac{\alpha \lambda^m + \beta \lambda^n}{1 + (\lambda / \lambda_i)^p} \quad (3)$$

Donde m, n y p están relacionadas con las pendientes de las zonas de transición, plateau y terminal.

Las pendientes de la zona plateau para emulsiones que contienen yema sólida deshidratada con goma xantana son mayores que las que no llevan goma, demostrando que la existencia de goma da una mayor estructura a la emulsión con un carácter más viscoelástico.

La comparación de los espectros mecánicos de la emulsión y la fase continua indica la existencia de una significativa contribución de la fase oleosa dispersa (34% en peso) a la estructura de la emulsión en condiciones "no destructivas" Ver Figura 4.

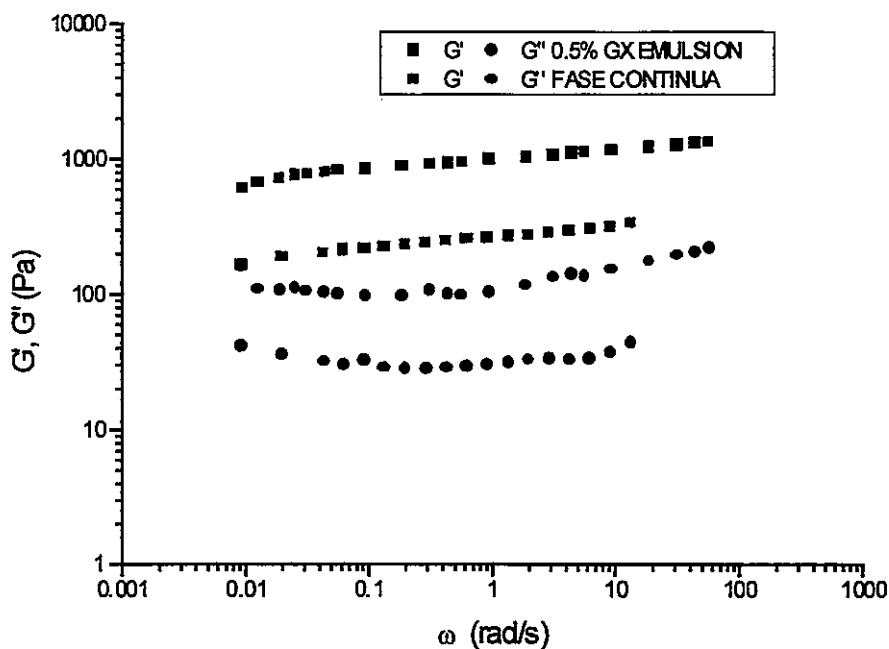
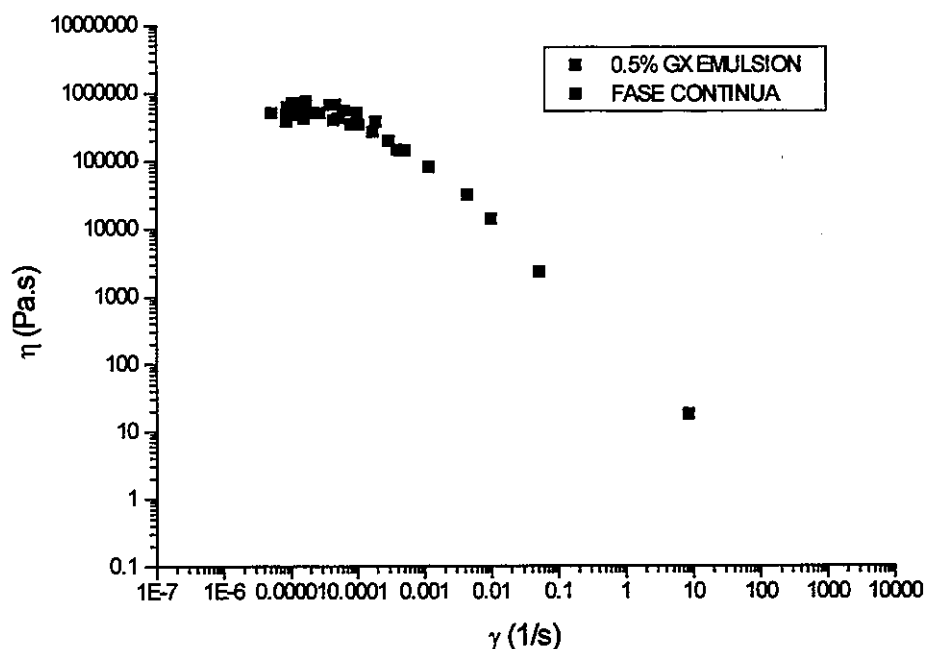


Figura 4

La Figura 5 representa el comportamiento de flujo a bajas velocidades de cizalla de una emulsión comparada con la presentada por su correspondiente fase continua. Puede observarse que a partir de velocidades de cizalla del orden de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ el comportamiento de

flujo está claramente dominado por la fase continua. Las diferencias encontradas en las viscosidades límite newtonianas a baja velocidad de cizalla son coherentes con la contribución de la fase oleosa demostrada en ensayos viscoelásticos dinámicos en zona lineal.

Figura 5



3.- CONCLUSIONES

Cuando se hacen ensayos de curvas de flujo hay que tener presente el efecto de deslizamiento y utilizar un sistema sensor rugoso con el fin de disminuir este efecto. Se debe corregir los resultados obtenidos con el sistema sensor placa-placa cuando se usen fluidos no newtonianos.

El máximo que presentan las propiedades viscoelásticas cuando la concentración de goma xantana es del 0.15% puede estar asociado a un mecanismo tipo "depletion-flocculation". Conforme va aumentando la concentración de goma xantana el mecanismo de estabilización estérica va tomando un papel cada vez más dominante.

La comparación de los espectros mecánicos y de los correspondientes espectros discretos de relajación de la emulsión y la fase continua indica la existencia de una significativa contribución de la fase oleosa dispersa a la estructura de la emulsión en condiciones próximas al estado de reposo. No obstante, las curvas de flujo obtenidas a baja velocidad de cizalla indican que la fase continua domina esencialmente las propiedades de flujo de la emulsión a partir de una velocidad de cizalla crítica del orden de $3 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

4.- AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte del proyecto CICYT (ALI-96 0892). Los autores agradecen la contribución de las acciones integradas entre España y el Reino Unido según el proyecto (HB 96-0232) y la información facilitada por Hijos de Ybarra, S.A. (Sevilla), Ovossec, S.A. (Valladolid) y Cerestar, S.A. (Barcelona).

5.- BIBLIOGRAFÍA

1. N.E. Hudson (Comunicación privada), 1997.
2. J. Ferguson y Z. Kemplowski, "Applied Fluid Rheology", Elsevier Science, Cambridge 1991, Cap. 4, p.112.
3. H.A. Barnes, J. of Non-Newtonian Fluid Mech., 1995, 56, p.221.
4. S. Wu, J. Polym. Sci., 1989, 27, p.723.
5. J.M. Franco, A. Guerrero y C. Gallegos, Rheol. Acta, 1995, 34, p.513.
6. K. Pawlowsky y E. Dickinson, "Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides", eds: E. Dickinson and B. Bergenstahl, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997, p.258.
7. F. Martínez, Tesis Doctoral de la Universidad de Sevilla. 1996.
8. J.M. Madiedo, J. Muñoz y C. Gallegos, "Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials-1996", ed. D.A. Siginer and S.G. Advani, The American Society of Mechanical Engineers, Atlanta, 1996, p.151.

MODELES D'EMULSIONS APPLIQUES A LA RHEOLOGIE DES MELANGES DE POLYMERES.

R. MULLER

Laboratoire des Procédés et Matériaux Polymères.
Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM)
Université Louis Pasteur
4 rue Boussingault F-67000 Strasbourg

RESUME

Les modèles d'émulsions prennent en compte la relaxation de forme des gouttes dispersées dans le calcul des propriétés viscoélastiques en masse et permettent de rendre compte des temps de relaxation longs observés dans les mélanges de polymères à l'état fondu. Le récent modèle de Paliarne prend en compte la viscoélasticité des phases et la polydispersité en en taille et en nature des inclusions. Un accord quantitatif a été observé avec des résultats obtenus en régime oscillatoire à faible amplitude. Il est également possible avec le même modèle d'établir une expression pour la déformation de la goutte. Une expression de la déformation dépendant du temps pendant un essai de démarrage d'écoulement peut être obtenue. Celle-ci a été comparée à des résultats obtenus à l'aide d'une méthode expérimentale originale en écoulement élongationnel uniaxial.

ABSTRACT

Emulsion models take into account the shape relaxation of dispersed droplets for the calculation of the bulk viscoelastic properties and allow to account for the long relaxation times observed in polymer blends. The recent Paliarne model takes into account the viscoelasticity of the phases, and the polydispersity in size and nature of the inclusions. Quantitative agreement has been found with data obtained in small strain oscillatory measurements. It is also possible with the same model to derive an expression for the droplet deformation. An expression of the time-dependent drop deformation in start-up flows can be obtained. It has been compared to data obtained with an original experimental method in uniaxial elongational flow.

I. INTRODUCTION

Des progrès récents dans le domaine de la rhéologie des mélanges de polymères, basés sur l'utilisation de modèles d'émulsions, ont permis de relier le comportement viscoélastique linéaire d'un mélange de polymères à la morphologie et aux propriétés interfaciales (1-2). On peut ainsi envisager d'estimer la tension interfaciale entre deux polymères fondus à partir de mesures de viscoélasticité linéaire réalisées directement sur un mélange à l'état fondu (3-4). Par

ailleurs, l'évolution de forme d'une goutte au cours d'un écoulement peut également être calculée dans la limite des petites déformations à partir de la même approche théorique (5-6).

Après une brève discussion du modèle de Palierne (1) et de ses conditions d'application, on comparera les prédictions théoriques de ce modèle à des résultats expérimentaux en viscoélasticité linéaire ainsi qu'à des mesures de déformation de gouttes en écoulement, pour lesquelles une méthode expérimentale originale a été mise au point.

II. LE MODELE DE PALIERNE D'EMULSIONS VISCOELASTIQUES (1)

La forme la plus générale du modèle décrit la réponse viscoélastique linéaire d'une dispersion d'inclusions, sphériques à l'équilibre, où la matrice et les inclusions sont viscoélastiques. Le modèle peut prendre en compte une distribution en tailles, des effets de concentration finie (interactions hydrodynamiques entre gouttes) ainsi que des effets de tension interfaciale. Lorsque l'on néglige les termes dynamiques liés à la variation locale d'aire et au module de cisaillement de l'interface en présence d'un agent interfacial, le modèle se ramène à celui d'Oldroyd (7). Le module de cisaillement complexe G^* de l'émulsion s'exprime alors en fonction des modules complexes G_m^* et G_d^* de la matrice et de la phase dispersée, de la morphologie (Φ_i fraction volumique des inclusions de rayon R_i) et de la tension interfaciale statique α :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + \frac{3}{2} \sum_i \phi_i H_i(R_i, \omega)}{1 - \sum_i \phi_i H_i(R_i, \omega)} \right) \quad H_i(R_i, \omega) = \frac{8 \left(\frac{\alpha}{R_i} \right) [2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + 2 [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40 \left(\frac{\alpha}{R_i} \right) [G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)] [16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}$$

L'expression ci-dessus se simplifie dans le cas de phases purement élastiques ou visqueuses et contient comme cas particuliers les modèles d'Einstein, de Taylor, de Frölich et Sack, de Kerner et de Dickie (2).

La figure 1 illustre l'influence de la tension interfaciale sur les courbes des modules dynamiques en fonction de la fréquence, calculés à partir du modèle de Palierne. L'ensemble des autres paramètres sont maintenus constants. On remarque que l'influence de α , qui contrôle la déformabilité des inclusions est nettement plus marquée sur la composante élastique du module complexe. Si la distribution en taille des inclusions est connue par ailleurs, la tension interfaciale peut être estimée par ajustement des courbes théoriques et expérimentales.

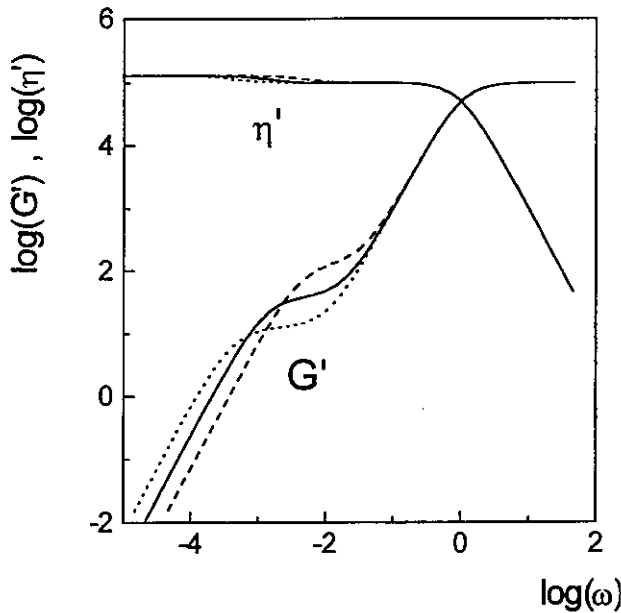


Figure 1: Influence de la tension interfaciale sur G' (en Pa) et η' (en Pa.s) pour une émulsion de deux liquides de Maxwell: $\tau_m = \tau_d = 1$ s, $G_m = G_d = 10^5$ Pa, $R = 10 \mu\text{m}$, $\phi = 0,2$, $\alpha = 10^{-2}$ N/m (- -), $\alpha = 3 \times 10^{-2}$ N/m (—), $\alpha = 10^{-3}$ N/m (.....).

II. PROPRIETES VISCOELASTIQUES LINEAIRES: COMPARAISON AVEC L'EXPERIENCE

Sur la figure 2, on a comparé les prédictions du modèle de Palierne aux résultats obtenus sur un mélange pour lequel tous les paramètres (modules dynamiques des phases, tension interfaciale, morphologie) étaient connus ou pouvaient être déterminés indépendamment (2). L'accord obtenu est très satisfaisant, compte-tenu des échelles linéaires de la représentation de Cole-Cole.

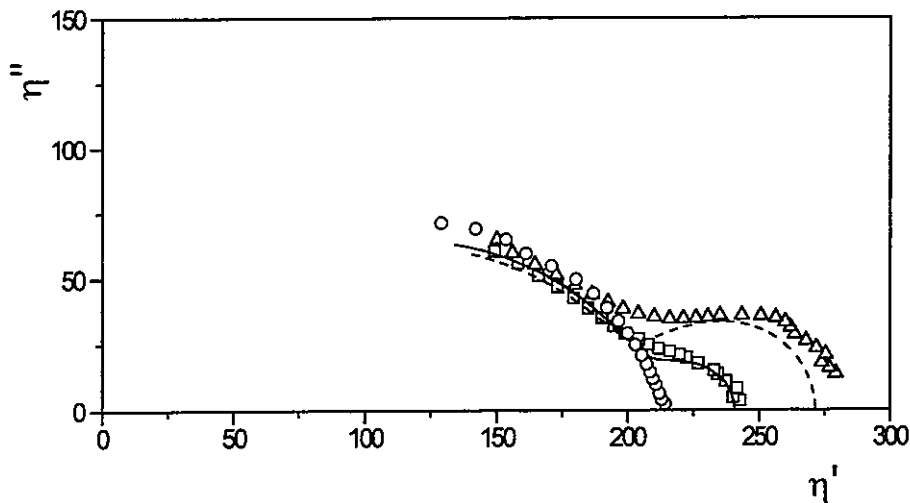


Figure 2: Diagramme de Cole-Cole pour deux mélanges PDMS/POE. Δ : mélange 85/15, \square : mélange 92.5/7.5, \circ : matrice pure. (—) (-----): modèle d'émulsion pour les mêmes concentrations.

III. DEFORMATION D'UNE GOUTTE AU COURS D'UN ECOULEMENT

Dans le cas de liquides purement visqueux, celle-ci est contrôlée par le rapport de viscosités et le nombre capillaire Ca. Pour des liquides viscoélastiques, le modèle de Palierne fournit une expression théorique de la déformation de la goutte en fonction de la déformation macroscopique (imposée à l'infini). Pour une déformation oscillatoire et uniaxiale (λ : allongement), la déformation macroscopique peut s'écrire: $\varepsilon^* = \lambda^{*-1} = \varepsilon_0 e^{i\omega t}$. Le rapport des déformations de la goutte et de la matrice (loin de la goutte) vaut dans ce cas:

$$\frac{\varepsilon_d^*}{\varepsilon^*} = \frac{\lambda_d^{*-1}}{\lambda^{*-1}} = \frac{5G_m^* (19G_d^* + 16G_m^*)}{(2G_d^* + 3G_m^*) (19G_d^* + 16G_m^*) + \frac{40\alpha}{R} (G_d^* + G_m^*)} = A^*(\omega)$$

L'équation ci-dessus traduit l'existence dans le cas général d'un déphasage entre les deux déformations. Le passage à un écoulement à taux de déformation constant implique le calcul de la transformée de Fourier de la fonction $A^*(\omega)$ et une double intégration par rapport au temps (6). Dans deux cas particuliers, le résultat obtenu est particulièrement simple. Pour des phases newtoniennes et des valeurs élevées du nombre capillaire (effets de tension interfaciale négligeables), A^* est réel et ne dépend que du rapport de viscosité:

$$\frac{\varepsilon_d^*}{\varepsilon^*} = \frac{5}{2p+3} \quad \text{avec} \quad p = \frac{\eta_d}{\eta_m}$$

La goutte se déforme de façon affine avec la déformation imposée, le rapport des déformations variant entre 0 (pour des gouttes très visqueuses) et 5/3 pour des gouttes de viscosité tendant vers 0. La figure 3 montre le bon accord entre l'équation ci-dessus et des résultats expérimentaux obtenus dans un écoulement élongationnel uniaxial pour différents rapports de viscosité et dans des conditions où $Ca \gg 1$. Expérimentalement, les déformations de gouttes sont mesurées par microscopie optique sur des échantillons comportant un nombre limité d'inclusions disposées dans un même plan, étirés à l'état fondu puis trempés (5).

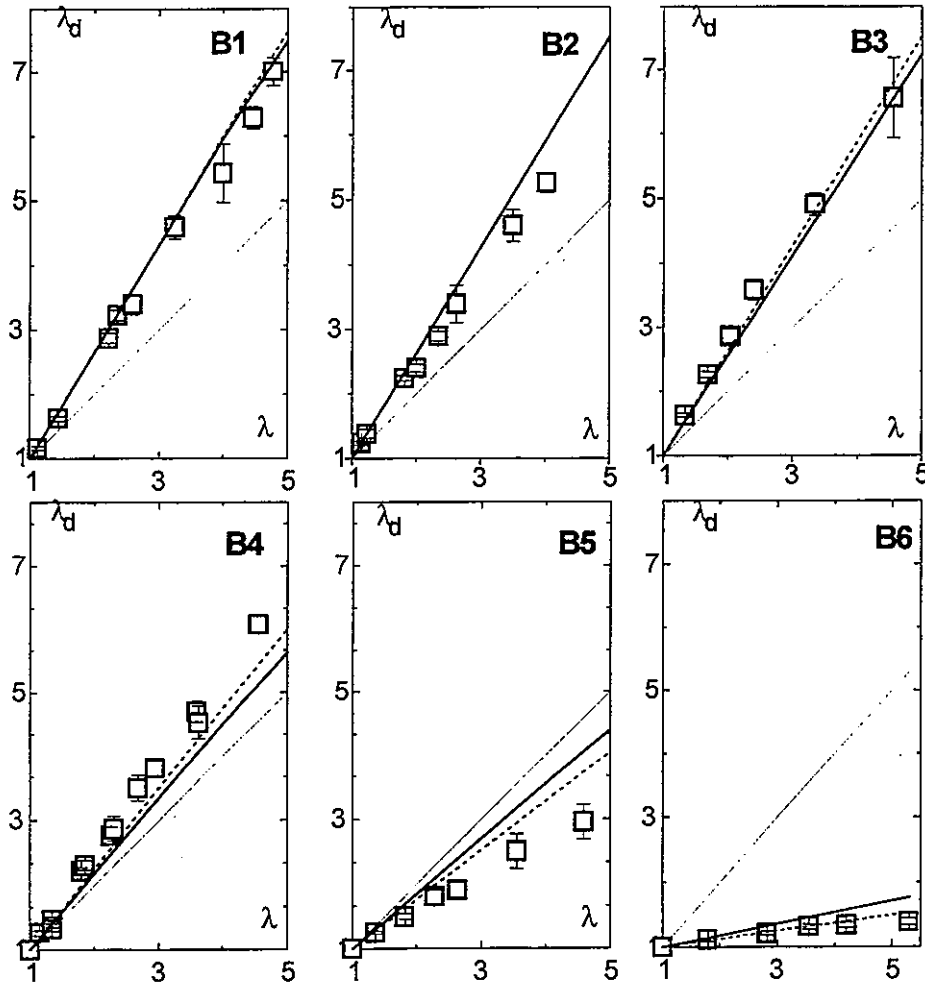


Figure 3: Résultats expérimentaux (\square) pour la déformation des gouttes (λ_d) en fonction de la déformation imposée (λ) pour différents mélanges correspondant à différentes valeurs de p . Traits continus gras: courbes théoriques en prenant le rapport de viscosité à même taux de déformation. (---): courbes théoriques en prenant le rapport de viscosité à même contrainte. Traits continus fins: $\lambda_d = \lambda$.

Lorsque les effets de tension interfaciale ne sont plus négligeables, la déformation de la goutte tend vers une limite qui dépend du nombre capillaire, et par conséquent de son rayon. Pour une déformation imposée ε , celle ε_d de la goutte vaudra:

$$\varepsilon_d = \frac{19p+16}{16p+16} Ca \left[1 - \exp \left\{ - \frac{\varepsilon}{Ca} \frac{80(p+1)}{(19p+16)(2p+3)} \right\} \right] \quad \text{avec} \quad Ca = \frac{2R\eta_m \dot{\varepsilon}}{\alpha}$$

La figure 4 montre une comparaison entre l'expression ci-dessus et des résultats obtenus sur un même échantillon. Les différentes valeurs du nombre capillaire correspondent aux différentes tailles des inclusions présentes.

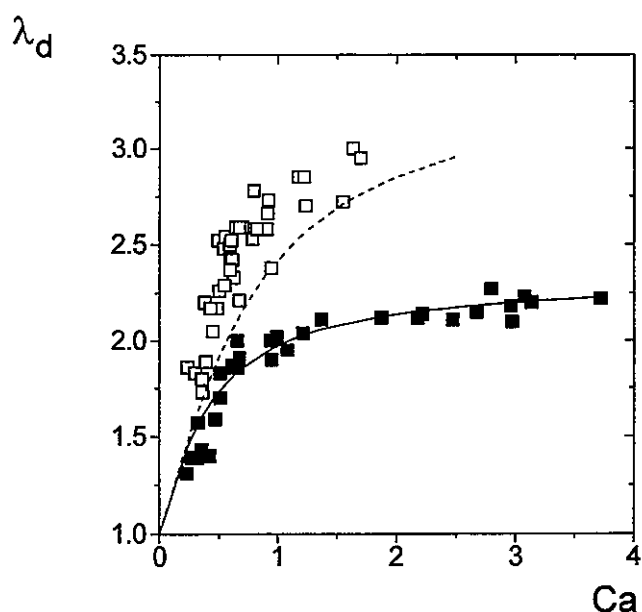


Figure 4: Comparaison entre l'équation donnant la déformation de la goutte en fonction du nombre capillaire pour le même mélange étiré à deux déformations différentes: $\lambda = 1.82$ (■) et $\lambda = 2.41$ (□). L'accord devient moins satisfaisant à déformation plus élevée.

Il faut rappeler qu'il s'agit ici des prédictions d'un modèle linéaire, limitées par conséquent aux faibles déformations (de la matrice et des inclusions). Les effets de rupture, en particulier par instabilité filamentaire, ne peuvent par conséquent pas être décrites par le modèle. Elles ont cependant bien été observées expérimentalement pour des déformations de gouttes élevées. Pour des valeurs élevées du nombre capillaire, l'accord entre le modèle et les résultats expérimentaux jusqu'à des déformation importantes mérite d'être souligné. L'effet de la viscoélasticité des phases sur le mécanisme de déformation d'une goutte a pu être étudié (7) en modélisant chaque phase par un spectre discret de temps de relaxation. Le calcul de la transformée de Fourier de la fonction A^* se fait alors numériquement.

REFERENCES

1. JF Paliarne, Rheol Acta 29:204-214 (1990).
2. D Graebing, R Muller, JF Paliarne, Macromolecules 26:320-329, 1993.
3. D Graebing, A Benkira, Y Gallot, R Muller, Eur Polym J 30:301-308, 1994.
4. C Lacroix, M Bousmina, PJ Carreau, BD Favis, A Michel, Polymer 37:2939-2947, 1996.
5. I Delaby, B Ernst, Y Germain, R Muller, J Rheol 38:1705-1720, 1994.
6. I Delaby, B Ernst, R Muller, Rheol Acta 34:525-533, 1995.
7. JG Oldroyd, Proc R Soc London A218: 122-132, 1953.

COMPORTEMENTS RHEOLOGIQUES D'UNE SUSPENSION DE LATEX EN PRESENCE DE POLYMERES ASSOCIATIFS HYDROPHOBES

Thierry AUBRY¹, Jean Marc CORPART², Michel MOAN¹

¹Laboratoire de Mécanique et Matériaux, Université de Bretagne Occidentale,
6, avenue Victor Le Gorgeu, 29285 Brest Cedex, France

²Elf Atochem, C.A.L., 95, rue Danton, 92300 Levallois Perret, France.

RESUME

Dans ce papier, nous présentons les propriétés rhéologiques linéaires et non-linéaires de suspensions aqueuses de particules de latex en présence de chaînes polymères téléchéliques modifiées hydrophobiquement. Les résultats de cette investigation rhéologique mettent en évidence les effets épaississant et stabilisant, recherchés dans les applications industrielles, dû à la présence du polymère associatif. Ces effets rhéologiques peuvent être attribués à la connexion des particules de latex via un "continuum associatif" constitué de chaînes polymères adsorbées en multi-couches et/ou appartenant à un réseau associatif. La dynamique de la structure résultant de ces interactions semble être dominée par deux échelles de temps: la durée de vie moyenne d'une jonction hydrophobe et un temps qui pourrait être dû à la relaxation de l'interphase particule/réseau associatif.

SUMMARY

In this paper, we present the linear and non-linear rheological properties of aqueous latex suspensions in the presence of hydrophobically modified telechelic polymers. The results of this rheological investigation clearly show that addition of associative polymer chains leads to thickening and stabilizing effects, which are very interesting in industrial applications. These rheological effects may be attributed to connections between latex particles via an "associative continuum" composed of multi-layered adsorbed chains and/or non-adsorbed chains of an associative network. The dynamics of the resulting structure seems to be governed by two time-scales: the average life-time of an associative junction and a time which might be attributed to the relaxation of the interphase particle/associative network.

1. INTRODUCTION

Les polymères associatifs hydrophobes ont des propriétés rhéologiques linéaires (effets épaississants) et non-linéaires (comportements rhéo-fluidifiants et rhéo-épaississants) spécifiques qui en font des additifs très utilisés dans les formulations industrielles en cosmétologie, pharmacologie, dans l'agro-alimentaire, dans l'industrie des peintures [1,2]... Si la rhéologie de ces polymères a fait l'objet de nombreux travaux [3-5], en revanche et en dépit

d'un intérêt industriel incontestable, relativement peu d'études publiées portent sur leurs comportements rhéologiques en présence de particules solides [6,7].

Dans cet article, nous présentons des travaux menés sur la rhéologie de suspensions de latex en présence d'un polyacrylamide téléchélique modifié hydrophobiquement. L'objet de ces travaux est de contribuer à une meilleure compréhension des modifications rhéologiques et microstructurales induites par l'ajout de chaînes polymères associatives à une suspension, avec application potentielle à la formulation des peintures aqueuses au latex.

2. MATERIAUX

Tous les matériaux utilisés dans cette étude ont été fournis par Elf Atochem.

Le latex utilisé dans cette étude, référencé VS201 par Elf Atochem, a une base styrène-acrylique. Le diamètre moyen des particules est de 140 nm. Le milieu dispersant, appelé sérum dans cette étude, est constitué d'eau et de tensio-actifs anioniques et non-ioniques.

Les propriétés rhéologiques des suspensions de latex dans leur sérum ont été caractérisées au Laboratoire [8]. Nous avons montré que les suspensions de latex présentent un comportement Newtonien à très faibles taux de cisaillement jusqu'à des fractions volumiques de 50%; au-delà, les suspensions de latex présentent une contrainte seuil et ont un comportement de fluide de Bingham.

La figure 1 représente la viscosité à faibles taux de cisaillement des suspensions de latex en fonction de la fraction volumique. Elle illustre la très forte augmentation de viscosité à partir d'une fraction volumique d'environ 30%. Un ajustement convenable de cette courbe est obtenu avec un modèle de percolation de sphères dures proposé par Campbell et Forgacs [9].

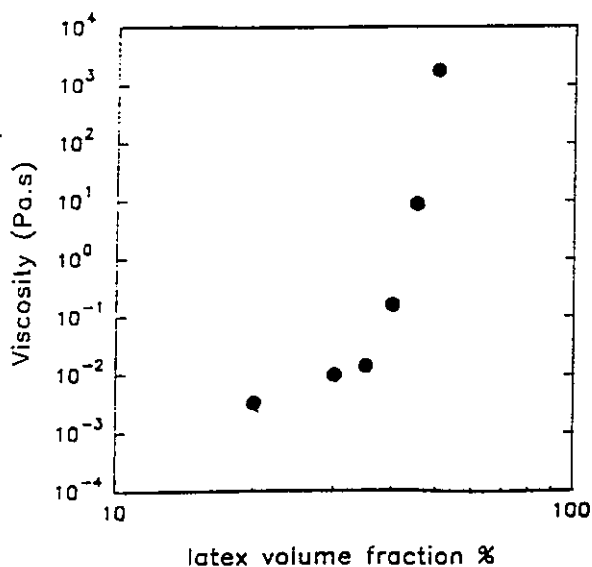


Figure 1

Le polymère est un polyacrylamide modifié hydrophobiquement (HMPAM), obtenu par polymérisation radicalaire. Les groupements hydrophobes sont des chaînes alkyl en C₁₆ qui sont substitués à une (structure dibloc) ou, très majoritairement, aux deux (structure tribloc) extrémités du squelette. La masse moléculaire moyenne en poids est égale à 9×10^4 g/mol.

Dans une étude préliminaire [10], nous avons caractérisé la rhéologie de l'HMPAM en solution d'eau distillée et avons montré qu'il se comportait qualitativement et quantitativement comme des HEUR [3]:

- l'effet épaississant, dû à la formation d'un réseau associatif, apparaît pour des concentrations supérieures à 3% en masse. La figure 2 représente la viscosité à faibles taux de cisaillement de solutions de PAM (non modifié) et d'HMPAM en fonction de la concentration en polymère.

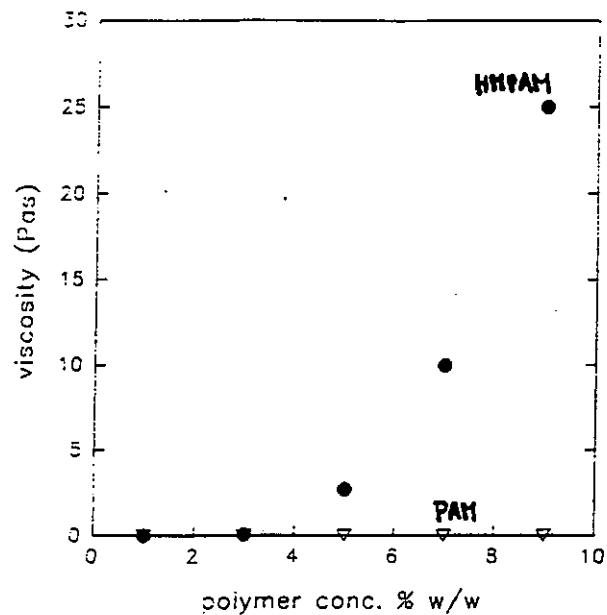


Figure 2

- Les solutions se comportent comme des fluides de Maxwell dans le domaine de viscoélasticité linéaire; le temps de relaxation, de l'ordre de 0,1s, est assimilable à la durée de vie d'une jonction associative (temps de désengagement d'un noeud associatif).
- Après le plateau Newtonien, un comportement rhéo-épaississant marqué est observé, suivi d'un comportement rhéo-fluidifiant.
- La présence de très faibles quantités de tensio-actifs (présents dans le sérum de latex) suffit à faire chuter la viscosité des solutions d'HMPAM, en détruisant le réseau d'interactions associatives [11].

3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de latex en présence d'HMPAM a été menée à 25°C sur un viscosimètre Low-Shear 30 Contraves pour les systèmes dont la viscosité est faible et sur un Carri-Med CSL50 à contrainte imposée pour les suspensions plus visqueuses.

Les tests rhéométriques ont été effectués après avoir laissé reposer les suspensions pendant 24 heures.

Deux paramètres physiques sont considérés dans cette étude rhéologique: la fraction volumique en latex, de 10% à 40%, et la concentration en HMPAM, de 1% à 10% en masse.

L'étude des phénomènes d'adsorption a été menée en utilisant la méthode suivante:

- centrifugation des suspensions de latex/HMPAM
- mesure, si possible, de la viscosité du surnageant
- comparaisan avec la viscosité des solutions d'HMPAM
- détermination de la quantité adsorbée d' HMPAM sur le latex.

4. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats de l'étude des propriétés d'adsorption de l'HMPAM sur le latex semblent montrer que, contrairement à ce qui est observé pour le PAM non-modifié, l'HMPAM s'adsorbe sur les particules de latex, prouvant par là-même le rôle fondamental joué par les associations dans les mécanismes d'adsorption. De plus, les résultats obtenus (absence apparente de saturation des surfaces de latex) tendent à confirmer que l'adsorption en multicouches de l'HMPAM sur le latex est un mécanisme possible, comme le suggèrent certains résultats déjà publiés sur des polymères associatifs en présence de particules [12].

La Figure 3 montre la viscosité à taux de cisaillement nul en fonction de la concentration en HMPAM pour différentes fractions volumiques en latex.

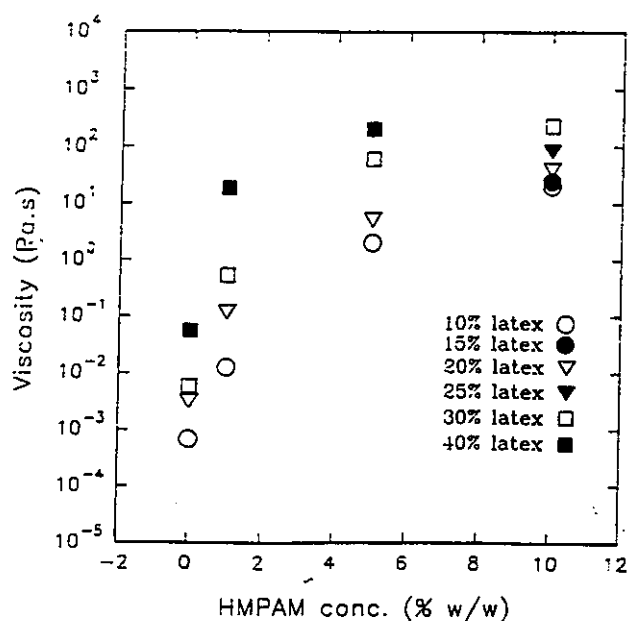


Figure 3

Cette figure montre clairement que l'addition d'HMPAM épaissit de manière très significative les suspensions de latex. A faibles concentrations en polymère, cet effet épaississant dépend beaucoup de la fraction volumique en latex, tandis qu'aux concentrations élevées en polymère,

la présence de latex modifie peu la viscosité des suspensions qui peut être alors attribuée au réseau associatif (le niveau de viscosité est de l'ordre de grandeur de celui de l'HMPAM seul dans l'eau distillée).

Des propriétés rhéologiques non-linéaires (rhéo-fluidifiantes) sont observées pour tous les échantillons testés au-delà d'un certain taux de cisaillement. En revanche, aucun comportement rhéo-épaississant n'est observé, contrairement à ce qui est obtenu pour des solutions d'HMPAM dans l'eau distillée. La présence de tensio-actifs dans le sérum pourrait expliquer cette différence de comportement non-linéaire.

Les résultats obtenus en viscoélasticité linéaire sont du type de ceux présentés pour un échantillon particulier (latex 20%, HMPAM 10% en masse) sur la Figure 4.

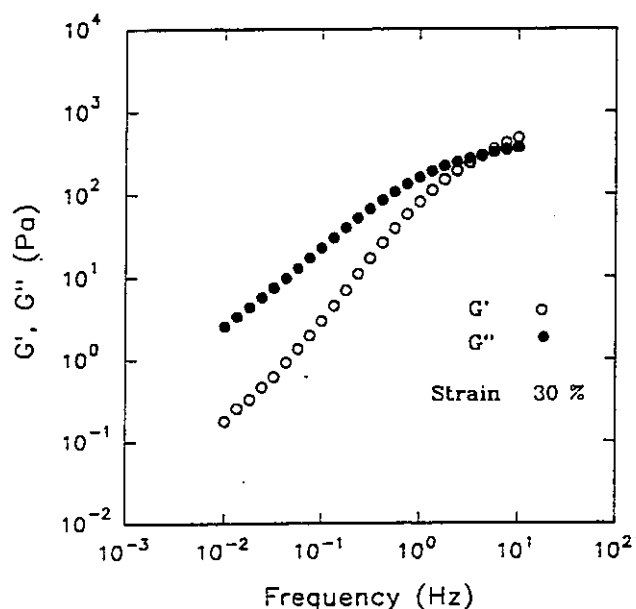


Figure 4

Ces réponses viscoélastiques linéaires à un cisaillement oscillatoire ont deux principales caractéristiques:

- aux temps courts, de l'ordre de la durée de vie moyenne d'une association ($\sim 0,1s$), $G' = G''$.
- aux temps longs, de l'ordre d'une dizaine de secondes, la courbe G' en fonction de la fréquence présente un point d'inflexion.

Ces deux caractéristiques sont liées sans doute à l'existence, au sein des échantillons, de deux échelles de temps principales attribuées à deux mécanismes distincts: le mécanisme d'association/dissociation des jonctions associatives (temps courts) et un mécanisme de relaxation de l'interphase particule/milieu dispersant, par analogie avec le comportement viscoélastique linéaire des mélanges de polymères fondus (relaxation de l'interphase matrice/inclusion).

5. CONCLUSION

Les comportements rhéologiques linéaires et non-linéaires des suspensions de latex sont fortement modifiés par la présence d'HMPAM. L'adsorption de l'HMPAM sur les particules de latex conduit à la formation d'une microstructure composée de particules de latex interagissant directement ou via le milieu associatif dispersant constitué de chaînes polymères associées, adsorbées ou non. La distinction entre molécules associées appartenant à la couche adsorbée ou au réseau associatif du milieu dispersant est délicate. Cependant, la viscoélasticité linéaire des dispersions semble mettre en évidence l'existence de deux échelles de temps distinctes. L'une, aux temps courts, liée à la cinétique d'association et l'autre, aux temps longs, à la relaxation de l'interphase particules de latex/milieu dispersant associatif.

6. REFERENCES

- [1] Glass J.E. (1989) *Polymers in Aqueous Media: Performance Through Associations*. Adv. Chem. Ser. 233.
- [2] Aubry T., Moan M. (1997) *Hydrophobically Associating Polymers as Rheology Modifiers*. Revue de l'Institut Français du Pétrole 52:129-132.
- [3] Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Whittlestone D. (1993) *The rheology of solutions of associating polymers*. J. Rheol. 37:695-726.
- [4] Aubry T., Moan M. (1994) *Rheological behavior of a hydrophobically associating water soluble polymer*. J. Rheol. 38:1681-1692.
- [5] Tirtaatmadja V., Tam K.C., Jenkins R.D. (1997) *Superposition of Oscillations on Steady Shear Flow as a Technique for Investigating the Structure of Associative Polymers*. Macromolecules 30:1426-1433.
- [6] Pham Q.T., Russel W.B. (1998) *The effects of adsorbed layers and solution polymer on the viscosity of dispersions containing associative polymers*. J. Rheol. 42:159-176.
- [7] Hall J.E., Hodgson P., Krivanek L., Malizia P. (1986) *Influence of Rheology Modifiers on the Performance Characteristics of Latex Paints*. Journal of Coatings Technology 58:65-73.
- [8] Dascalescu C. (1997) *Etude rhéologique de suspensions de latex en présence de polymères associatifs*. Mémoire de D.E.A. "Structures et Propriétés multiéchelles des Matériaux" - Université d'Orléans.
- [9] Campbell G.A., Forgacs G. (1990) *Viscosity of concentrated suspensions*. Phys. Rev. A 41:4570-4573.
- [10] Verplancke J. (1996) *Etude rhéologique de polymères associatifs épaississants à structure triblocs obtenus par polymérisation radicalaire*. Mémoire de Stage Ingénieur ISMANS.
- [11] Annable T., Buscall R., Ettelaie R., Shepherd P., Whittlestone D. (1994) *Influence of surfactants on the rheology of associating polymers in solution*. Langmuir 10:1060-1070.
- [12] Ma Z., Chen M., Glass J.E. (1996) *Adsorption of nonionic surfactants and model HEUR associative thickeners on oligometric acid-stabilized poly(methyl methacrylate) latices*. Colloids Surf. A 112:163-184.

INTERACTIONS ELASTOMERE-CHARGE ET PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES MELANGES DE CAOUTCHOUC

Claire BARRES, Jean L. LEBLANC
Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
Laboratoire de Rhéologie et Mise en Oeuvre des Polymères

Résumé

Le phénomène de caoutchouc lié est le facteur prépondérant du renforcement des élastomères par le noir de carbone. Au cours du mois suivant l'élaboration du mélange intervient un processus de maturation correspondant à une augmentation du taux de caoutchouc lié, accompagnée d'une évolution de certaines propriétés rhéologiques du matériau. Nous proposons ici une étude rhéologique fondée sur des techniques opérant à faible déformation ou basse vitesse, afin de solliciter le réseau polymère-charge sans en détruire la structure. Les propriétés mesurées sur différents mélanges sont sensibles à l'effet de la maturation et nos observations permettent de valider certaines hypothèses des modèles actuels sur la nature des interactions élastomère-noir de carbone.

Summary

Bound rubber is known to be one of the major factors in carbon black reinforcement. Storage maturation is characterised by an increase of bound rubber and an evolution of some rheological properties of the compound. Low strain or low shear rate rheological testing is prone to revealing the variation of properties without damaging strongly the rubber-filler network. In this study, different compounds are shown to exhibit evolving properties as maturation takes place. Some of our observations provide elements of validation to recent theoretical models for bound rubber and the exact nature of elastomer-carbon black interactions.

CONTEXTE SCIENTIFIQUE

Lors de l'incorporation d'une charge renforçante à un élastomère, des interactions se développent, suffisamment intenses pour qu'un bon solvant du caoutchouc ne parvienne à en extraire qu'une fraction. L'autre fraction, composant avec la charge un gel gonflé, est appelée «caoutchouc lié». Reconnu depuis des années comme l'élément clé du renforcement des élastomères par des charges actives telles que le noir de carbone, le caoutchouc lié résulte toutefois de mécanismes encore mal compris.

Une théorie du caoutchouc lié, développée par Meissner dès 1974¹, apparente les interactions charge-élastomère à une adsorption aléatoire de motifs de la chaîne macromoléculaire sur des sites réactifs supposés exister à la surface des agrégats de noir. De fait, ce modèle permet d'expliquer que la quantité de caoutchouc lié pour une teneur en noir donnée dépend entre autres de la surface spécifique, de la structure (ou morphologie) et de l'activité de surface de cette charge. Simultanément, le développement de l'analyse par RMN du solide a contribué à mieux comprendre la structure du réseau élastomère-noir de carbone. Apparaît alors la schématisation, toujours actuelle, d'un système où coexistent trois domaines² : (i) une couche d'élastomère fortement lié au voisinage immédiat des particules de charge, d'une épaisseur de l'ordre du nm, dans laquelle le mouvement moléculaire est extrêmement limité (ii) une couche intermédiaire où les mouvements sont plus libres, et cependant restreints par rapport au polymère non chargé en raison des interactions polymère-charge et de contraintes topologiques (iii) une couche externe où la mobilité moléculaire est très peu affectée par la charge et s'apparente à celle du polymère non chargé. C'est l'élastomère constituant ce dernier domaine qui est extrait par un bon solvant.

Le paramètre clé de l'expression mathématique de tous les modèles pour le caoutchouc lié est l'aire des sites réactifs impliqués. Dans l'approche de Meissner, cette grandeur apparaît comme

un paramètre ajustable et n'est justifiée par aucune interprétation quant à la nature réelle de l'interaction noir-polymère. En revanche, pour les systèmes polydiméthylsiloxane-silice, dans lesquels la liaison est clairement de nature chimique, Cohen-Addad³ identifie le site actif à une liaison hydrogène et peut ainsi calculer l'aire correspondante. Dans le cas des mélanges d'élastomères diéniques et de noir de carbone, l'hypothèse désormais la plus largement acceptée est celle d'une interaction de nature physique plutôt que chimique.

Une publication récente⁴ précise ce concept en postulant que l'interaction résulte de contraintes topologiques essentiellement au niveau des doubles liaisons C=C de l'élastomère. Cette approche simple permet de comprendre l'influence de la nature chimique du polymère. En effet, on sait par exemple que, pour un même taux de noir de carbone, un caoutchouc naturel donnera plus de caoutchouc lié qu'un EPDM. Le modèle développé conjointement permet de rendre compte du phénomène de maturation des mélanges (i.e. évolution du taux de caoutchouc lié au cours des semaines suivant le jour du mélangeage) en suggérant une substitution progressive des chaînes liées les plus courtes par de plus longues. Ceci rejoint certains développements de la théorie de Meissner^{5,6}, qui prédit également l'influence de la masse moléculaire du polymère et l'intervention majoritaire des molécules de forte masse dans le phénomène de caoutchouc lié, conformément aux observations expérimentales.

Les interactions élastomère - noir de carbone influencent fortement les propriétés rhéologiques de ces matériaux, en particulier à l'état non vulcanisé. Depuis les travaux de « pionniers » de Pliskin et Tokita⁷, on connaît mieux certains aspects des relations entre caoutchouc lié et propriétés rhéologiques. Cependant les interrogations demeurent nombreuses, d'où la motivation de notre recherche dans ce domaine pour tenter de comprendre, voire de modéliser, les phénomènes présidant à la formation du caoutchouc lié et l'influence de celui-ci sur le comportement rhéologique des mélanges à base d'élastomères.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination du taux de caoutchouc lié est effectuée par la méthode d'extraction décrite par Leblanc et Stragliati⁸. Les solutions extraites contiennent essentiellement de l'élastomère (caoutchouc non lié ou CNL) ainsi que les autres substances solubles de la formule (acide stéarique, plastifiant, protecteurs...). Après évaporation du solvant et pesée du résidu solide, un calcul adéquat permet d'obtenir le pourcentage de caoutchouc non lié (%CNL). Le taux de caoutchouc lié est $\%CL = 100 - \%CNL$.

L'intérêt de cette technique d'extraction, qualifiée de cinétique, est double: (i) mettre en évidence la cinétique de l'extraction du CNL, voire la modéliser et (ii) fournir les solutions permettant l'analyse des caractéristiques macromoléculaires des espèces extraites⁸. Ici, nous ne nous intéresserons qu'au résultat final, c'est à dire au %CL.

Les méthodes rhéologiques que nous avons employées ont été retenues soit pour le caractère transitoire de la sollicitation imposée, soit en raison de la perturbation minimale apportée au spécimen. En effet, la rhéométrie capillaire par exemple n'est pas apte à révéler un effet de maturation car la sollicitation, combinant à la fois forte déformation et vitesse relativement élevée, endommage trop la microstructure pour que des variations faibles de %CL soient décelables. Ainsi, nous avons pratiqué des essais à l'aide des appareils suivants:

- le viscosimètre Mooney, incontournable dans le milieu du caoutchouc. Nous avons procédé suivant la norme ASTM D 1646 à 100°C, après une minute de préchauffage et avec un rotor large (viscosimètre Mooney 1500 S de Monsanto). La grandeur mesurée correspond au couple résistant, exprimé en inch.pound ou points Mooney, lors de la rotation du rotor dans la chambre cylindrique remplie par le mélange. Nous nous intéresserons au pic Mooney

(maximum du couple résistant au démarrage du cisaillement par le rotor) et à la valeur obtenue après 4 minutes de rotation du disque (valeur notée $ML_{1+4}(100^{\circ}C)$).

- l'analyse thermomécanique dynamique (DMA), à l'aide d'un appareil DMA 7e de Perkin Elmer. La sollicitation consistait en une extension oscillatoire d'une éprouvette rectangulaire placée verticalement. Un balayage en température a été effectué afin d'obtenir les courbes des modules de conservation et de perte G' et G'' depuis le plateau vitreux jusqu'au plateau caoutchoutique. Les tests n'ont toutefois pas été poursuivis au-delà de $30^{\circ}C$ afin de conserver la géométrie de l'éprouvette en évitant de superposer un fluage à la déformation oscillatoire.

- enfin, nous avons pratiqué des mesures de viscosité en régime permanent, à des vitesses de cisaillement très faibles, supposées solliciter le réseau noir-élastomère sans détruire sa structure trop rapidement. Pour ce faire, nous avons employé un rhéomètre prototype développé au laboratoire, baptisé rhéomètre à cylindre coulissant, dérivé d'un système ancien décrit par Segel⁹ et exploité par Pochettino¹⁰.

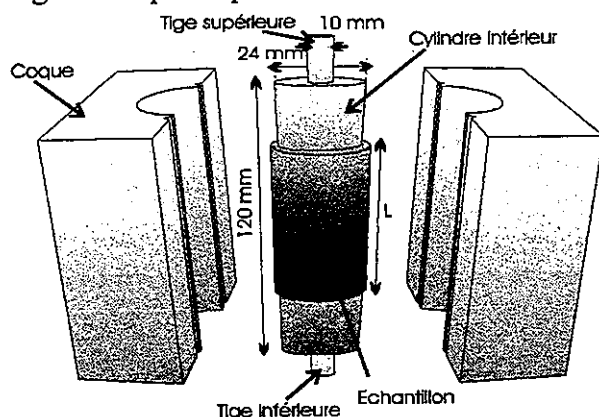


Figure 1: schéma de principe du rhéomètre à cylindre coulissant.

Le principe, illustré à la figure 1, est d'enrouler une feuille de longueur L connue du matériau étudié autour du cylindre intérieur et de placer ce montage entre les deux demi-coques du cylindre extérieur, que l'on visse ensemble. L'entrefer où se trouve le matériau est donc annulaire, et le cisaillement est provoqué par le déplacement axial du cylindre intérieur, sous l'action d'une masse suspendue à la tige inférieure solidaire de ce cylindre. L'enregistrement de ce déplacement, grâce à un capteur fixé sur la tige supérieure, permet de reconstituer la courbe de vitesse de cisaillement et d'en

déduire la valeur en régime permanent. La contrainte est calculée simplement à partir de la masse suspendue et de la surface de matière cisailée. On peut ainsi aisément déterminer la courbe d'écoulement du matériau à la température de l'essai. Les détails de l'instrument et de l'exploitation des données font l'objet d'un article soumis à publication¹¹.

Les matériaux employés au cours de cette étude sont trois mélanges de même formulation, donnée ci-dessous en parts pondérales:

- | | |
|--------------------------|--|
| - élastomère: 100 parts | - noir de carbone: 50 pce (parts pour cent d'élastomère) |
| - oxyde de zinc: 5 parts | - acide stéarique: 3 |
| - protecteurs: 3. | - plastifiant (huile paraffinique): 5 |

Les élastomères de base ont été choisis pour leurs caractéristiques chimiques et macromoléculaires bien différenciées:

- polybutadiène (BR) à très haute teneur en cis-1,4 (NeoCis BR40 d'Enichem, 98% en cis-1,4)
- EPDM, copolymère d'éthylène, propylène et d'un diène, ici l'éthylidène norbornène (Vistalon 2504 d'Exxon Chemicals, contenant 52% d'éthylène et 4% de diène)
- caoutchouc nitrile (NBR), copolymère statistique de butadiène et d'acrylonitrile (Krynac 3450 de Polysar, à 34% d'acrylonitrile).

Par rapport à notre BR de référence, l'EPDM possède un taux de doubles liaisons très faible. Celui du NBR est intermédiaire, et cet élastomère présente de plus un caractère polaire. Le mélangeage a été effectué en mélangeur interne de type Banbury de capacité 2250 cm^3 , à taux de remplissage de 0.65, en veillant à ce que l'énergie spécifique (i.e. rapportée au volume de matière) fournie soit identique pour les trois mélanges. Connaissant le rôle déterminant de ce

paramètre dans la formation du caoutchouc lié, ceci nous permet de comparer les %CL de ces mélanges en ne faisant intervenir que la nature chimique de la gomme de base.

RESULTATS ET DISCUSSION

Le jour J désignant celui du mélangeage, la détermination du caoutchouc lié et les mesures rhéologiques ont été menées à différents stades de maturation: J+1, J+14 ou 15 et J+28 ou 29. En ce qui concerne les %CL, les cinétiques d'extraction ont donné les résultats du tableau 1:

	BR	EPDM	NBR
J+1	11,2	11,5	10,7
J+14-15	25,5	15,5	24,7
J+28-29	25,8	19,0	23,3

Tableau 1: Détermination des taux de caoutchouc lié (en %) par la méthode d'extraction au THF.

On constate qu'il y a bien évolution du caoutchouc lié pour ces trois mélanges entre 0 et 29 jours. Rapide au début, l'augmentation du taux de caoutchouc lié pour le BR et le NBR se ralentit visiblement après 14 jours. Pour l'EPDM, la croissance de %CL est quasiment linéaire. Par ailleurs, à même énergie de mélangeage, les élastomères se classent bien dans l'ordre suivant: BR>NBR>EPDM. Ceci est cohérent avec l'idée de base du modèle qui prévoit une adsorption préférentielle des doubles liaisons C=C sur les sites réactifs. Pour l'EPDM, pauvre en doubles liaisons, rien n'exclut que des motifs -CH₂-CH₂- s'adsorbent également, mais leur grande mobilité et la flexibilité de la chaîne rend moins certaine la durabilité de leur immobilisation sur un site réactif. Pour le NBR, on observe bien un comportement intermédiaire entre les deux autres car ce copolymère contient des motifs polybutadiène analogues au BR, mais en concentration moindre en raison de la présence d'acrylonitrile.

Mesures sur viscosimètre Mooney

Notons préalablement qu'il ne faut pas chercher à comparer les *niveaux* de consistance entre les différents mélanges, car les gommes de base ont des ML₁₊₄ différents (environ 42 pour le BR, 38 pour l'EPDM et 50 pour le NBR).

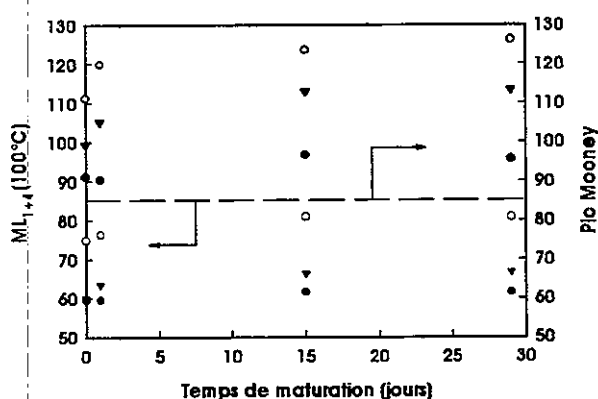


Figure 2: évolution de la consistance et du pic Mooney en fonction de l'âge du mélange. ○ : BR, ▼ : NBR, ● : EPDM

Comme le montre la figure 2, la variation du pic Mooney traduit clairement une évolution importante du matériau dans les 14 premiers jours, puis plus modérée. Ces variations semblent bien accompagner celles du %CL pour le BR et le NBR. Pour ces deux matériaux, l'allure des courbes en fonction du temps est assez proche, et se distingue en tout cas de celle de l'EPDM.

Le pic Mooney est ce qui reflète le mieux la réponse du matériau, et donc sa structure. En effet, lors du

démarrage de la sollicitation, le réseau noir-élastomère est encore intact et on agit donc directement sur les interactions entre ces deux constituants. Plus les interactions sont nombreuses (c'est à dire plus il y a de caoutchouc lié et, par suite, de matière reliant les

agrégats de noir entre eux en particulier), plus la résistance initiale du matériau est importante, d'où un pic plus élevé.

En revanche, lorsque le cisaillement se poursuit, cette morphologie peut être affectée, voire endommagée, par le test et il est d'autant plus remarquable d'observer quand même un ML_{1+4} qui évolue. On peut néanmoins penser à relier ce phénomène à l'augmentation de la fraction volumique effective de charge (fraction volumique de l'ensemble charge + caoutchouc lié).

Mesures dynamiques

Dans des travaux de 1994, Leblanc et Staelraeve¹² montraient une légère augmentation des modules G' et G'' en cisaillement à 100°C lorsque le %CL augmentait. Nous avons cherché à valider ce résultat avec nos trois mélanges, mais sur un matériel différent. Le choix du mode de sollicitation en extension, de températures de travail inférieures à l'ambiante et de déformations très faibles (<0.1%) laissent prévoir que les résultats les plus significatifs concerneraient le module de conservation, ici noté E' . Le tableau 2 permet de comparer les propriétés aux deux instants J+1 et J+14-15, entre lesquels de fortes augmentations du %CL ont été constatées.

		J+1	J+14-15
BR	$E' (-110^\circ\text{C}), \text{Pa}$	$6,0 \cdot 10^8$	$1,0 \cdot 10^9$
	$E' (25^\circ\text{C})$	$3,3 \cdot 10^6$	$3,3 \cdot 10^6$
	$E'' (-110^\circ\text{C})$	$6,0 \cdot 10^7$	$7,2 \cdot 10^7$
	$E'' (25^\circ\text{C})$	$4,8 \cdot 10^6$	$4,4 \cdot 10^6$
EPDM	$E' (-75^\circ\text{C})$	$4,0 \cdot 10^8$	$7,6 \cdot 10^8$
	$E' (25^\circ\text{C})$	$2,1 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^7$
	$E'' (-75^\circ\text{C})$	nd	$3,9 \cdot 10^7$
	$E'' (25^\circ\text{C})$	$9,0 \cdot 10^6$	$7,3 \cdot 10^6$
NBR	$E' (-60^\circ\text{C})$	$4,8 \cdot 10^8$	$6,9 \cdot 10^8$
	$E' (25^\circ\text{C})$	$9,5 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^7$
	$E'' (-60^\circ\text{C})$	nd	$4,6 \cdot 10^7$
	$E'' (25^\circ\text{C})$	$5,9 \cdot 10^6$	$5,0 \cdot 10^6$

Tableau 2: Evaluation des modules de conservation (E') et de perte (E'') au plateau vitreux (-110°C pour BR, -75°C pour EPDM et -60°C pour NBR) et à 25°C.

On peut noter que l'augmentation du taux de caoutchouc lié entre J+1 et J+14 est bien accompagnée par celle du module « élastique » E' dans le domaine vitreux, alors que la variation dans le domaine caoutchoutique n'est pas toujours significative.

Les mesures de E'' sont plus erratiques et difficiles à exploiter, aussi quelques valeurs manquent-elles dans ce tableau. Toutefois, on observe que le module « visqueux » E'' à 25°C tend à baisser au cours du temps de stockage du matériau. Ce résultat étant en apparence contradiction avec celui des mesures de consistance Mooney, il convient de rester prudent à ce sujet et de considérer que les tests pratiqués n'ont pas été étendus au delà de 30°C, ce qui ne permet pas de présager de la forme des courbes dans les hautes températures.

Cette analyse des mécanismes de renforcement des mélanges crus à l'aide de techniques « fines » telles que la DMA, bien que délicate, enrichit quelque peu l'approche rhéologique traditionnelle, sur viscosimètre Mooney par exemple. Ici, nous montrons que pour un même mélange, le module élastique évolue *dans l'état vitreux* avec le taux de caoutchouc lié. En clair, aucun mouvement segmentaire coopératif des chaînes d'élastomère n'étant permis, ce ne peut être qu'au niveau des liaisons covalentes du squelette carboné que se produit la réduction de mobilité, donc au contact de la particule de charge. Ceci tend à démontrer que la maturation du mélange résulte, au moins pour partie, d'une augmentation de la quantité de caoutchouc fortement lié. De plus, dans le classement déjà établi¹² des élastomères en fonction de leur taux de caoutchouc lié (NR>BR>EPDM>EPR), nous avons pu situer entre le BR et l'EPDM un

NBR à taux d'insaturation intermédiaire. L'ensemble de ces observations contribue à confirmer l'hypothèse que les doubles liaisons C=C jouent un rôle prépondérant dans ce phénomène.

Mesures de viscosité en cisaillement à très basse vitesse

Nous présentons dans la figure 3 les courbes d'écoulement $\sigma = f(\dot{\gamma})$ pour le mélange à base de BR, qui nous sert de référence, à différents âges du matériau : aucune augmentation significative de contrainte (donc de viscosité) n'est observée ici. En revanche, l'indice d'écoulement n de la loi puissance semble décroître au cours de la maturation.

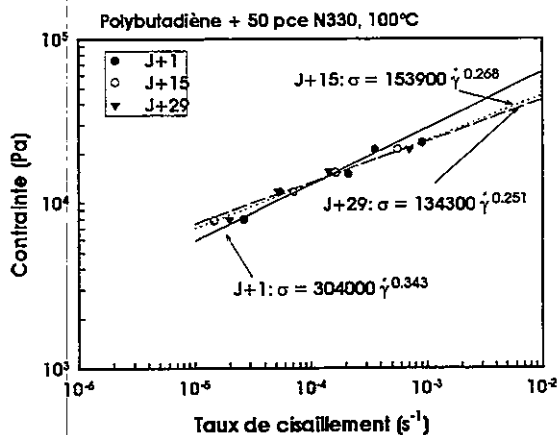


Figure 3: évolution de la viscosité en cisaillement à 100°C avec l'âge du mélange (polybutadiène)

D'autres essais avec un second mélange de BR ou du NBR montrent une élévation assez sensible de la contrainte entre J+1 et J+14, pour une même valeur de $\dot{\gamma}$, là encore accompagnée par la diminution de n . Les résultats obtenus avec l'EPDM sont plus dispersés, mais ne montrent en tout cas pas d'augmentation de la viscosité avec l'âge du mélange.

On peut expliquer l'élévation de la viscosité, mesurée à très basse vitesse et pour des déformations de quelques centaines de % maximum, en considérant qu'il y a augmentation du

taux de caoutchouc lié dans la couche intermédiaire du modèle décrit précédemment². En revanche, l'interprétation des variations de n mériterait une investigation plus approfondie.

CONCLUSIONS

Notre approche rhéologique des mécanismes de renforcement et de maturation de mélanges d'élastomères apporte un éclairage complémentaire sur le sujet en permettant d'accéder à des grandeurs physiques courantes (module élastique, viscosité), mais dans des gammes de déformation ou de vitesse de déformation peu usuelles. Les variations de propriétés constatées, bien que souvent minimes, permettent d'étayer les hypothèses formulées dans l'élaboration d'un modèle théorique sur la nature des interactions élastomère-noir de carbone.

En tout état de cause, notre étude permet de penser que toutes les propriétés rhéologiques du matériau sont affectées d'une manière ou d'un autre par l'évolution du taux de caoutchouc lié, même si les méthodes rhéométriques ou mécaniques courantes, pratiquées sur le matériau cru ou vulcanisé, ne sont pas assez sensibles pour le révéler.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. B. Meissner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 2483 (1974)
2. J. O'Brien, E. Cashell, G.E. Wardell et V.J. McBrierty, *Macromolecules*, **9** (4) 653 (1976)
3. J.P. Cohen-Addad et S. Touzet, *Polymer*, **34**, 3490 (1993)
4. J.L. Leblanc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 2257 (1997)
5. B. Meissner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50**, 285 (1993)
6. L. Karasek et B. Meissner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1925 (1994)
7. I. Pliskin et N. Tokita, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 473 (1972)
8. J.L. Leblanc et B. Stragliati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 959 (1997)
9. M. Segel, *Physikalische Zeitschrift*, **18**, 492 (1903)
10. A. Pochettino, *Nuovo Cimento*, **8**, 77 (1914)
11. C. Barrès et J.L. Leblanc, soumis pour publication dans *Polymer Testing*
12. J.L. Leblanc et A. Staelraeve, *J. Appl. Polym. Sci.*, **53**, 1025 (1994)

ANALYSE RHEOLOGIQUE DE RESEAUX DE POLY(DIMETHYLSILOXANE) CHARGES A LA SILICE

F. CLEMENT, L. BOKOBZA, L. MONNERIE
Laboratoire de Physico-Chimie Structurale et Macromoléculaire
ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05, France

J. VARLET
Rhône-Poulenc Industrialisation
85 avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons Cedex, France

RESUME

Ce travail concerne l'analyse du comportement viscoélastique aux faibles déformations de réseaux de poly(diméthylsiloxane) chargés à la silice. La forte décroissance du module de conservation G' avec la déformation γ , qui s'accompagne d'un maximum du module de perte G'' , reflète un processus dissipatif associé à une évolution de la structure du système sous sollicitation. Ce phénomène, connu sous le nom « d'effet Payne », évolue avec le taux de charge, les caractéristiques de surface de la silice, et la température, mettant ainsi en lumière le rôle de l'interface élastomère/charge. Le modèle de Maier et Göritz, fondé sur une variation de la densité de réticulation, décrit correctement l'évolution de $G'(\gamma)$ et $G''(\gamma)$ lorsque la température varie.

ABSTRACT

This work focuses on the viscoelastic behavior of silica-filled poly(dimethylsiloxane) networks at small strains. The strong decrease of the storage modulus with increasing strain, associated with a maximum of the loss modulus, reveals an energy dissipation related to a change of the system's structure. This behavior known as « Payne effect » depends on the amount of filler, the surface characteristics of the silica particles and on temperature, thus highlighting the importance of the interface between filler and polymer. The interpretation of the experimental results obtained at different temperatures is consistent with the model of variable network density of Maier and Göritz.

1. INTRODUCTION

La plupart des applications pratiques des élastomères requièrent l'introduction de particules minérales qui ont pour effet d'augmenter le module élastique ainsi que la résistance à la rupture et à la déchirure du matériau. Bien que les élastomères chargés soient utilisés depuis de nombreuses années, la connaissance approfondie des mécanismes du renforcement reste encore mal connue.

Les élastomères chargés présentent un comportement viscoélastique particulier, qui se traduit par une diminution importante du module de conservation G' (de G'_0 à G'_∞) quand on augmente l'amplitude de la déformation [1]. A cette chute de module est associée une dissipation d'énergie, reflétée par une augmentation du module de perte G'' qui passe par un maximum (figure 1). Ce phénomène a été attribué à une destruction partielle du réseau de charges sous l'effet de la déformation [2].

L'amplitude de l'effet Payne ou de la non-linéarité est quantifiée par $(G'_0 - G'_\infty)$, où G'_∞ est le module au plateau aux grandes déformations. D'autre part, la quantité $(G'_\infty - G'_g)$, où G'_g représente le module élastique du réseau non chargé, est la manifestation du renforcement dû à la rigidité des particules ainsi qu'à l'existence de points de réticulation supplémentaires créés par interaction charge/polymère (figure 2).

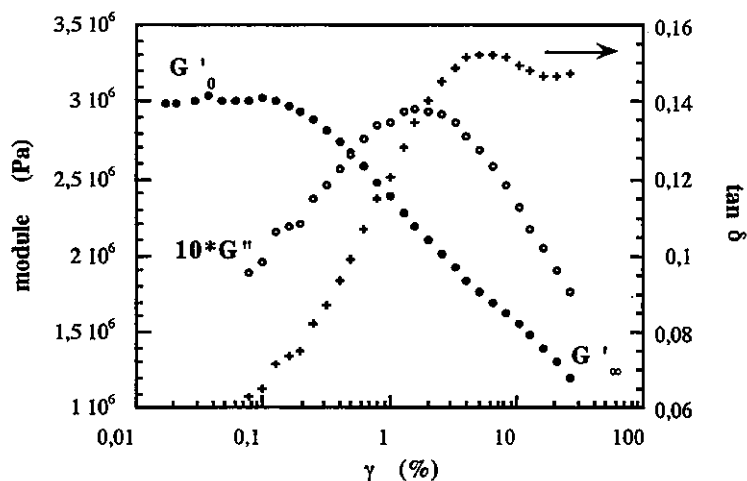


Figure 1 : manifestation de l'effet Payne dans un élastomère chargé

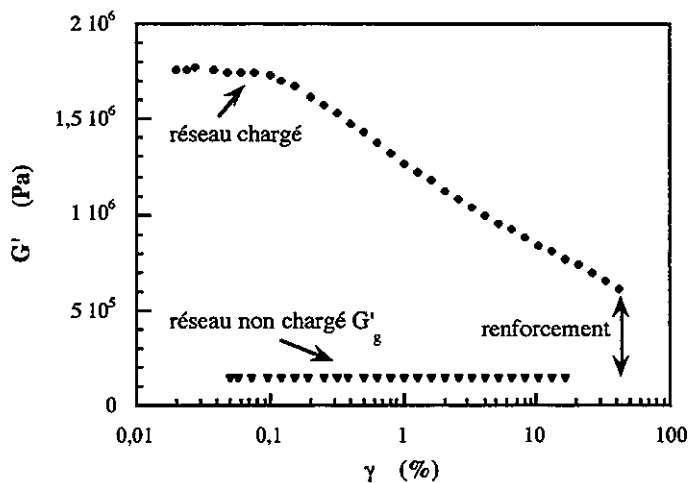


Figure 2

2. RESULTATS

Les résultats présentés ici sont relatifs à des réseaux de poly(diméthylsiloxane) contenant de la silice de pyrogénéation qui se présente sous forme d'agrégats de taille moyenne 100 nm. La silice est introduite puis mélangée à l'élastomère avant le processus de réticulation. Dans le réseau obtenu, les chaînes de polymère sont reliées entre elles par des nœuds chimiques et sont également adsorbées à la surface des particules. Cette adsorption résulte essentiellement de l'établissement de liaisons hydrogène entre les groupements silanols présents à la surface des particules de silice et les atomes d'oxygène des chaînes de silicone. Un autre aspect important

dans les mécanismes de renforcement concerne la dispersion de la charge dans la matrice. Nous avons utilisé des silices ayant subi un traitement de surface afin de réduire les interactions charge-matrice et charge-charge, et ainsi d'améliorer la dispersion.

La figure 3 illustre l'influence du traitement de surface de la silice pour des systèmes contenant 40 parties de silice (surface spécifique : $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) pour 100 parties d'élastomère. La forte diminution du module obtenue avec la silice traitée est imputable à la passivation de la surface des particules, diminuant ainsi le nombre de silanols actifs donc les interactions charge-matrice.

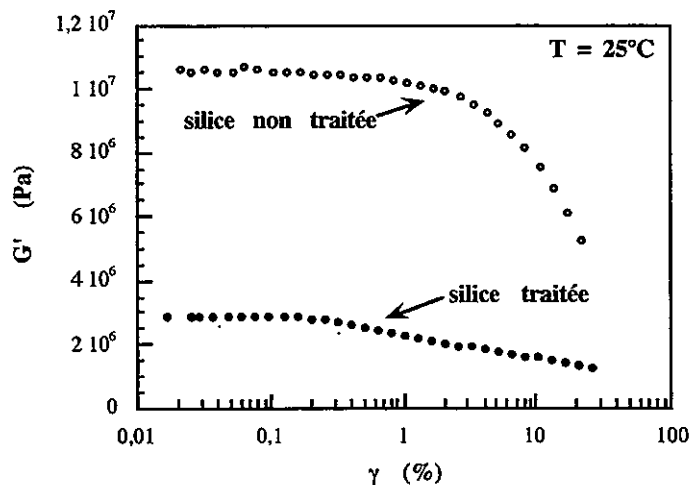


Figure 3 : influence du traitement de surface de la silice sur G'

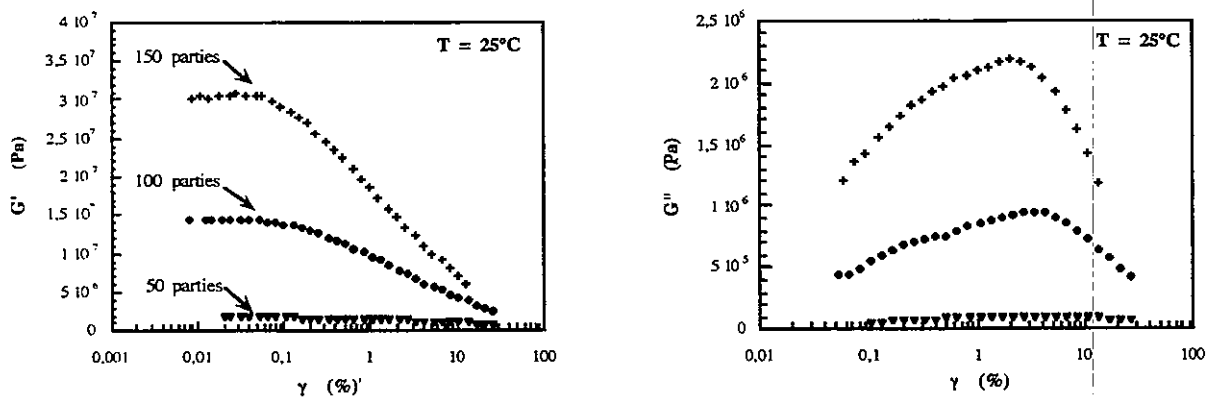


Figure 4 : influence du taux de silice (surface spécifique $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) sur G' et G'' à 25°C

La figure 4 représente l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la déformation, à 25°C , pour des réseaux contenant différents taux de silice de surface spécifique $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. L'augmentation des modules avec le taux de charge, donc avec l'aire de l'interface charge-matrice, peut être attribuée à l'accroissement du nombre de liens entre les chaînes de poly(diméthylsiloxane) et les particules de silice.

Pour des raisons similaires, la surface spécifique, et donc la taille des particules, modifie la réponse viscoélastique du système.

Un autre paramètre capable d'affiner notre compréhension du renforcement est la température, qui est susceptible de jouer un rôle important dans les processus de dissipation d'énergie caractéristiques des systèmes chargés. La théorie de l'élasticité caoutchoutique prévoit

une augmentation du module $G = \nu kT$ (où ν est le nombre de chaînes par unité de volume et k la constante de Boltzmann) avec la température, ce que nous avons effectivement vérifié pour le réseau non chargé (figure 5). Par contre, l'évolution en fonction de la température du module G' d'un réseau chargé (figure 6) montre une décroissance de l'effet Payne quand la température augmente (G'_0 diminue alors que G'_∞ semble peu affecté).

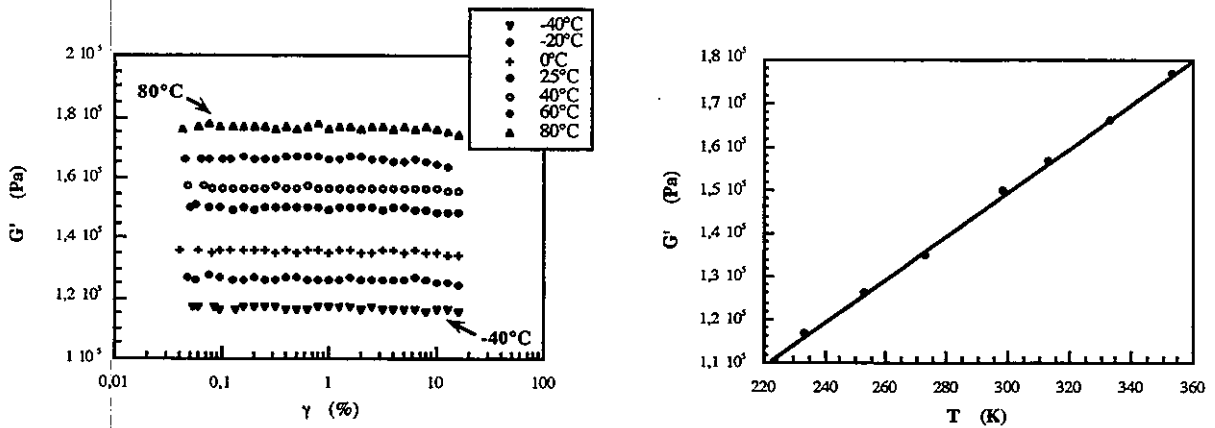


Figure 5 : influence de la température sur le module du réseau non chargé

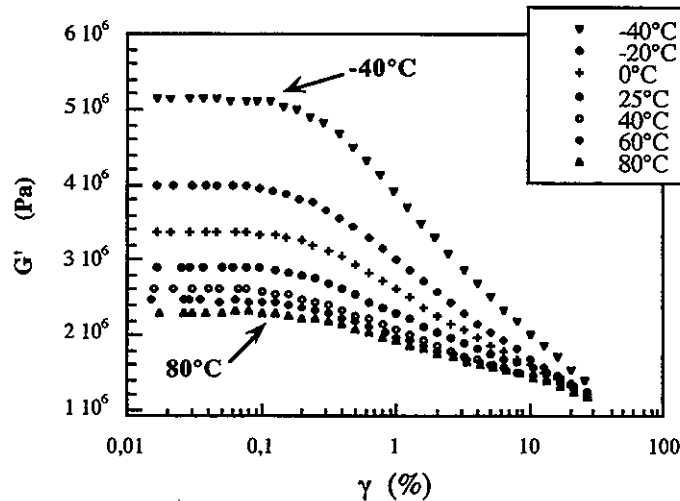


Figure 6 : influence de la température sur la non-linéarité de G' (réseau contenant 40 parties de silice traitée)

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire quantitativement le phénomène de non-linéarité. Nous évoquerons ici celui de Maier et Göritz [3] qui permet de rendre compte des évolutions, tant des modules de conservation que de perte, en fonction de la température. Ce modèle, fondé sur une évolution de la densité de réticulation avec l'amplitude de la déformation, fournit une interprétation moléculaire de l'évolution des modules. Contrairement au modèle de Kraus [2] invoquant la destruction d'un réseau de charges, le modèle de Maier-Göritz privilégie le rôle de l'interface élastomère/charge et attribue l'effet Payne à un processus de désorption des chaînes à la surface des particules.

Maier et Göritz considèrent que les liens qui s'établissent entre la charge et la matrice sont de deux types : stables et instables (donc faibles et détachables par application d'une sollicitation mécanique ou par élévation de la température). La formation de ces liens se traduit par une

augmentation de la densité de réticulation du système, qui devient de ce fait la somme de trois termes :

$$v = v_c + v_{st} + v_i$$

v_c est la densité de réticulation chimique du réseau,

v_{st} est le nombre de liaisons stables matrice-particule par unité de volume,

v_i est le nombre de liaisons instables matrice-particule par unité de volume.

Donc :

$$G'(\gamma) = [v_c + v_{st} + v_i(\gamma)] kT = G'_{st} + G'_i(\gamma)$$

$$\text{avec } G'_{st} = [v_c + v_{st}] kT$$

Par analogie avec la théorie de Langmuir sur l'adsorption, les auteurs ont exprimé la variation des modules de conservation et de perte avec la déformation γ :

$$G'(\gamma) = G'_{st} + G'_i \frac{1}{1 + c\gamma}$$

$$G''(\gamma) = G''_{st} + G''_i \frac{c\gamma}{(1 + c\gamma)^2}$$

G'_{st} représente la valeur de G' aux déformations maximales accessibles ; en effet, quand γ augmente, G' tend vers G'_{st} et s'apparente donc à G'_{∞} , alors que G'_0 est égal à $(G'_{st} + G'_i)$.

La figure 7 illustre l'application de ce modèle à l'analyse des données du système à taux de charge fixe (40 parties) et température variable représentées sur la figure 5. On constate que les courbes modélisées, sur la gamme de déformations explorée, sont proches des données expérimentales, en particulier pour le module de conservation G' . L'analyse des paramètres du modèle conduit à une valeur quasi constante de G'_{st} en fonction de la température et à une valeur de G'_i qui diminue fortement quand la température augmente (figure 8).

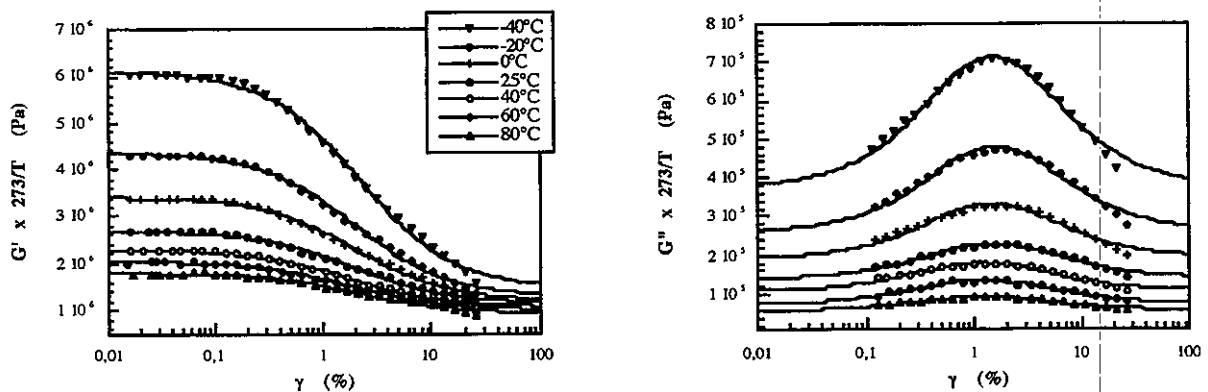


Figure 7 : application du modèle de Maier et Göritz à l'évolution de G' et G'' en fonction de la température

(Les points correspondent aux données expérimentales et les courbes continues à l'évolution prévue par le modèle)

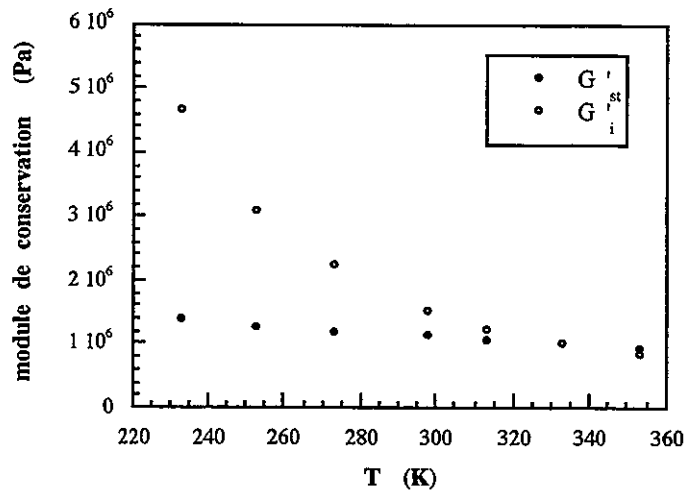


Figure 8 : évolution de G'_{st} et G''_i avec la température

Le modèle de Göritz est perfectible : par son caractère local, il ne tient pas compte des aspects de dispersion. Ainsi, il n'est pas rigoureusement adapté à la description de l'évolution de $G'(\gamma)$ et $G''(\gamma)$ en fonction du taux de charge.

Néanmoins, ce modèle, fondé sur des concepts physiques simples, met en lumière le rôle des interfaces dans les processus dissipatifs et offre une piste intéressante d'interprétation moléculaire du renforcement.

REFERENCES

- [1] Payne, A.R. ; *Journal of Polymer Science, Polym. Symp.*, **48**, 169 (1974)
- [2] Kraus, G. ; *Journal of Applied Polymer Science, Appl. Polym. Symp.*, **39**, 75 (1984)
- [3] Maier, P.G. and Göritz, D. ; *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, **49** (1), 18 (1996)

IDENTIFICATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE SUSPENSIONS DE FIBRES COURTES

F. MESLIN*, A. POITOU*, F. CHINESTA**

*Laboratoire de Mécanique et Technologie, ENS de Cachan,
61, Av. du Président Wilson, 94235 CACHAN

** Conservatoire National des Arts et Métiers, 292, Rue Saint Martin, 75141 PARIS

RESUME

Nous présentons dans cet article une méthode expérimentale de mesure des propriétés rhéologiques d'une suspension anisotrope dans un écoulement stationnaire et à des vitesses de déformation comparables à celles de l'injection des polymères. Cet essai nécessite un dépouillement numérique effectué ici par une méthode des caractéristiques pour traiter l'équation de transport de l'orientation des particules.

RESUMEN

En este artículo presentamos un procedimiento experimental de medida de las propiedades reológicas de una suspensión anisótropa en un flujo estacionario con velocidades de deformación comparables a las existentes durante la inyección de polímeros. Este ensayo requiere un ajuste numérico que hemos efectuado aquí mediante un método de características en el tratamiento de la ecuación de evolución de la orientación de las fibras.

1 INTRODUCTION

Les composites fibres courtes sont généralement modélisés comme des suspensions de particules rigides dans un fluide newtonien. Une approche micromécanique permet dans des cas simples ([1], [2], [3], [5]) de calculer les constantes rhéologiques en fonction de la fraction volumique de particules et de leur facteur de forme. Toutefois, dans un cadre plus général, ces constantes rhéologiques doivent être identifiées par des essais. Nous proposons un nouvel écoulement qui permet d'identifier le paramètre N_p qui caractérise l'anisotropie du fluide. Le paragraphe 2 présente des résultats expérimentaux déjà présentés dans [4]. Le dépouillement numérique de cet essai, qui consititue l'originalité de cet article, est présenté en section 3.

2 ESSAI EN CROIX

2.1 Principe de l'essai

L'idée de l'essai est la suivante : mettre en compétition deux écoulements qui n'ont pas la même action sur l'orientation des particules. Nous pensons que ce type d'essai doit mettre en évidence le paramètre rhéologique N_p . En effet, si nous considérons que la suspension de particules a pour relation de comportement :

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}}_d + 2\eta_1 \{ \underline{\underline{d}}(\mathbf{v}) + N_p \text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}) \underline{\underline{a}} \}$$

alors, la puissance dissipée dans un écoulement s'écrit :

$$P = \int_{\Omega} \{ 2\eta_1 (\text{Tr}(\underline{\underline{d}}^2) + N_p (\text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}))^2) \} d\Omega$$

Cette expression nous indique que si le terme $\text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}})$ est différent de zéro, alors la puissance dissipée sera d'autant plus grande que N_p sera grand. Dans le cas des écoulements de cisaillement, $\text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}})$ est presque

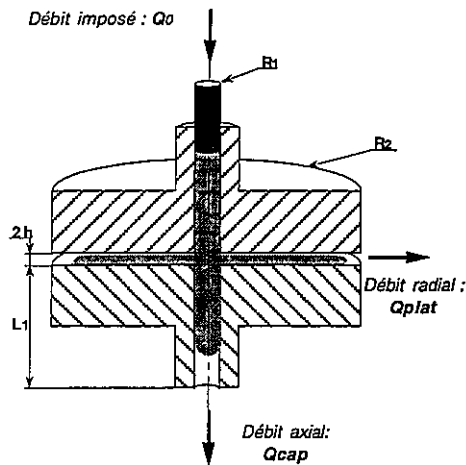


FIG. 1 - Représentation schématique de l'essai.

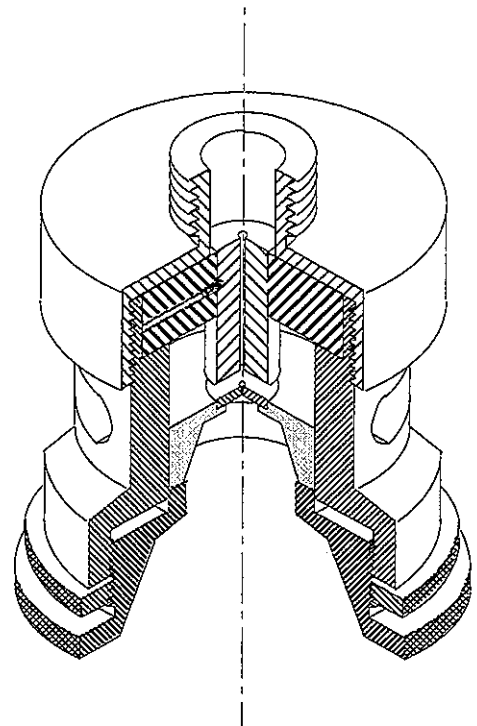


FIG. 2 - Montage expérimental.

nul, la puissance dissipée dépend donc peu de N_p . En revanche, pour les écoulements à composantes élongationnelles, nous avons l'effet inverse : $\text{Tr}(\underline{a} \underline{d})$ est non nul, et la puissance dissipée est fonction de N_p . Pour exploiter cette propriété, nous proposons une confrontation entre :

- un écoulement de cisaillement qui, globalement, tend à aligner les fibres avec le champ des vitesses,
- un écoulement à composantes élongationnelles où les fibres s'alignent dans la direction de l'étirement.

La figure (1) donne une représentation schématique de l'écoulement proposé. Le dispositif se compose de deux plateaux axisymétriques qui matérialisent un disque, et d'un capillaire. Un débit constant est imposé à l'entrée du système. Lorsque le fluide arrive au niveau du plateau, l'écoulement est alors divisé en deux parties :

- un écoulement axial de type Poiseuille tube (écoulement de cisaillement),
- un écoulement radial entre deux disques pour lequel les particules qui sont proches du centre du disque subissent des taux d'élongation du même ordre que les taux de cisaillement. En effet, pour un tel écoulement, les taux d'élongation sont de l'ordre :

$$\frac{\partial v}{\partial r} \sim \frac{V}{R}$$

et les taux de cisaillement de l'ordre :

$$\frac{\partial v}{\partial z} \sim \frac{V}{h}$$

où V , h et R représentent une vitesse et des longueurs caractéristiques de l'écoulement. Si $R \sim h$, alors les taux d'élongation sont du même ordre de grandeur que les taux de cisaillement.

La compétition entre les deux écoulements est alors mesurée par le rapport entre le débit axial et le débit radial (Q_{cap}/Q_{plat}).

2.2 Montage expérimental

Le montage se fixe à la sortie d'un rhéomètre capillaire (Rosand RH7). Ainsi, nous profitons de l'ensemble chemise/piston du rhéomètre, déjà réglé thermiquement, dont les qualités d'asservissement en vitesse du piston sont prouvées. De plus, une mesure de pression existe à la sortie du fourreau du rhéomètre, qui nous permet de simplifier encore le montage. Enfin, nous remplissons l'appareil avec la seringue pneumatique, ce qui évite d'introduire des bulles d'air. Dans un premier temps, nous n'avons pas pris en compte la régulation thermique de ce montage.

Les capillaires sont en carbure de tungstène. Cela permet d'accroître leur résistance à l'abrasion. En outre, ils se déforment peu sous les sollicitations imposées. Ils sont usinés par électro-érosion et, de ce fait, ont une très bonne précision dimensionnelle (de l'ordre de $5 \mu m$) sur les diamètres intérieurs. Le capillaire d'entrée a un diamètre de 2 mm et une longueur de 32 mm. Cette longueur permet de garder un espace « suffisant » entre le corps de l'appareil et l'écoulement. Ainsi, la matière, sortant des plateaux, s'évacue correctement sans engendrer de contre-pression sur les bords du disque. Le capillaire de sortie a un diamètre de 2 mm et une longueur de 2 mm. Cette longueur est issue d'un compromis entre rigidité et pertes de charge minimales dans le capillaire. Par ailleurs, ces capillaires sont interchangeable, permettant ainsi d'adapter le montage à un grand nombre de fluide. La distance entre les plans du plateau se règle par l'intermédiaire d'un système vis/écrou à pas fin (pas de 1 mm), ce qui permet d'avoir une bonne précision sur l'écartement. Le blocage en position est obtenu par un contre-écrou. Le plateau mobile est en liaison glissière par rapport au bâti. Cette liaison permet de garantir un bon parallélisme entre les deux les plateaux.

Les paramètres géométriques de l'écoulement en croix, pour cette machine, sont les suivants :

- Rayon du capillaire: $R_1 = 1 \text{ mm}$
- Rayon du plateau: $R_2 = 7,5 \text{ mm}$
- Longueur du capillaire: $L_1 = 2 \text{ mm}$
- Ecartement entre les disques : réglable de 0 à 10 mm. Le réglage de l'entrefer est réalisé en agissant sur la vis à pas fin. La première étape consiste à annuler l'écartement. Puis, on dévisse pour obtenir la valeur désirée. Un comparateur à cadran et une graduation sur le corps de l'appareil permettent de connaître le déplacement appliqué au plateau inférieur. Le blocage en position réglée, s'effectue en serrant le contre-écrou. Une vérification de la valeur de l'entrefer est obtenue en utilisant un jeu de cales étalons.

2.3 Résultats

Les matériaux étudiés sont de l'huile silicone chargée de fibres de verre. Nous imposons un débit constant à l'entrée du montage. Le capteur de pression nous permet de connaître le moment exact à partir duquel l'écoulement est en régime stationnaire. Nous mesurons alors le débit sortant du capillaire par pesée, avec une balance de précision et un chronomètre. L'erreur sur ce type de mesure peut être minimisée en effectuant les essais pendant des durées longues. Le débit provenant de l'écoulement entre les plans est calculé par différence entre le débit d'entrée imposé et le débit mesuré.

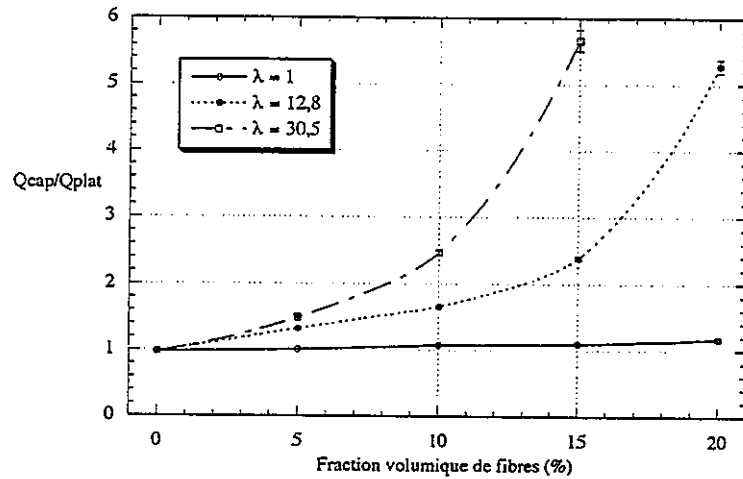


FIG. 3 - Variation du rapport des débits en fonction de la fraction volumique de fibres, pour trois facteurs de forme λ (montage 2).

La figure (3) présente des résultats (valeur moyenne et dispersions) obtenus sur cinq essais. Paramètres expérimentaux :

- débit d'entrée: $28 \text{ cm}^3/\text{mn}$ (taux de cisaillement moyen dans le capillaire d'entrée de l'ordre de 200 s^{-1}),
- entrefer des plateaux: 1,2 mm.

Pour ces deux séries d'essais, nous constatons :

1. le rapport entre les débits axial et radial pour une suspension de billes varie peu avec la concentration et reste proche de 1,
2. le rapport des débits augmente lorsque la fraction volumique de fibres ou leur facteur de forme augmente.

3 RESOLUTION NUMERIQUE

3.1 Méthode de point fixe

Le problème est défini par: Trouver $(\underline{v}, \underline{\sigma}, \underline{a})$ telque

- admissibilité cinématique :

$$\begin{aligned} \underline{v} &= \underline{v}_d & \text{sur } \Gamma_2 \\ \text{Div} \underline{v} &= 0 & \text{dans } \Omega \end{aligned} \quad (1)$$

- Admissibilité statique :

$$\begin{aligned} \underline{\sigma} \underline{n} &= \underline{0} & \text{sur } \Gamma_1 \\ \text{Div}(\underline{\sigma}) &= \underline{0} & \text{dans } \Omega \end{aligned} \quad (2)$$

- Equation de comportement :

$$\begin{aligned}\underline{\underline{\sigma}} &= -p\underline{\underline{I}} + 2\eta_1 \{ \underline{\underline{d}} + N_p \text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}) \underline{\underline{a}} \} \\ \frac{D\underline{\underline{a}}}{Dt} - \text{Grad}(\underline{\underline{v}}) \underline{\underline{a}} - \underline{\underline{a}} (\text{Grad}(\underline{\underline{v}}))^T &= -2 \text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}) \underline{\underline{a}} \\ \underline{\underline{a}} &= \underline{\underline{a}}^0 \text{ sur } \Gamma_- \text{ (surface d'entre du fluide)}\end{aligned}\quad (3)$$

Pour résoudre le problème couplé, nous utilisons une méthode de point fixe en résolvant successivement les deux problèmes suivants jusqu'à convergence :

Problème 1. Dans une première étape, le tenseur d'orientation est supposé connu, le problème à résoudre est celui d'une optimisation sous contraintes :

Trouver $\underline{\underline{v}} \in \mathcal{U}$, tel que $J(\underline{\underline{v}})$ est extrémale

$$J(\underline{\underline{v}}) = \int_{\Omega} \eta_1 \{ \text{Tr}(\underline{\underline{d}}(\underline{\underline{v}}) \underline{\underline{d}}(\underline{\underline{v}})) + N_p \text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}(\underline{\underline{v}}))^2 \} \quad (4)$$

$$\mathcal{U} = \{ \underline{\underline{v}} \in R^2, \underline{\underline{v}} \in (H^1(\Omega))^2, \text{Div}(\underline{\underline{v}}) = 0, \underline{\underline{v}} = \underline{\underline{v}}_d \text{ sur } \Gamma_2 \} \quad (5)$$

Problème 2. Dans une seconde étape, le champ de vitesse est supposé connu, le problème stationnaire d'orientation est un problème de convection qui peut s'écrire :

Trouver $\underline{\underline{a}}$, avec $\underline{\underline{a}} = \underline{\underline{a}}^T$ et $\text{Tr}(\underline{\underline{a}}) = 1$, tel que

$$\begin{aligned}(\underline{\underline{v}} \text{Grad}) \underline{\underline{a}} - \text{Grad}(\underline{\underline{v}}) \underline{\underline{a}} - \underline{\underline{a}} \text{Grad}(\underline{\underline{v}})^T &= \\ &= -2 \text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}(\underline{\underline{v}})) \underline{\underline{a}} \text{ in } \Omega\end{aligned}\quad (6)$$

$$\underline{\underline{a}} = \underline{\underline{a}}^0 \text{ sur } \Gamma_- \quad (7)$$

3.2 Résolution du problème en vitesse

Le problème 1 peut être écrit :

Trouver $\underline{\underline{v}} \in \mathcal{U}$ tel que

$$\begin{aligned}\int_{\Omega} \text{Tr}(\underline{\underline{\sigma}} \underline{\underline{d}}^*) d\Omega &= 0 \\ \forall \underline{\underline{v}}^* \in \mathcal{U}^*\end{aligned}\quad (8)$$

avec

$$\underline{\underline{\sigma}} = -p\underline{\underline{I}} + 2\eta_1 \{ \underline{\underline{d}} + N_p \text{Tr}(\underline{\underline{a}} \underline{\underline{d}}) \underline{\underline{a}} \} \quad (9)$$

et

$$\mathcal{U}^* = \{ \underline{\underline{v}}^* \in R^2, \underline{\underline{v}}^* \in (H^1(\Omega))^2, \underline{\underline{v}}^* = \underline{\underline{0}} \text{ sur } \Gamma_2 \} \quad (10)$$

où $H^1(\Omega)$ est l'espace de Sobolev des fonctions à dérivées de carré sommable.

La discrétisation du problème est faite par une méthode des éléments finis standards. Pour satisfaire la condition standard de Babuska Brezi, la vitesse est interpolée par des triangles P2 et la pression par des triangles P1 consistants. Le problème est résolu par une méthode de Lagrangien augmenté.

3.3 Résolution de l'équation d'orientation

On suppose que le champ de vitesse est connu et on cherche à résoudre l'équation

$$\begin{cases} \frac{d\underline{a}}{dt} = \text{Grad}(\underline{v}) \underline{a} + \underline{a} (\text{Grad}(\underline{v}))^t - 2 \text{Tr}(\underline{a} \underline{d}) \underline{a} \\ \frac{d\underline{a}}{dt} = \frac{\partial \underline{a}}{\partial t} + (\underline{v} \text{Grad}) \underline{a} = (\underline{v} \text{Grad}) \underline{a} \end{cases} \quad (11)$$

avec

$$\underline{a}|_{\Gamma_-} = \underline{a}^0 \quad (12)$$

Dans laquelle la condition de stationarité ($\frac{\partial \underline{a}}{\partial t} = \underline{0}$) a été introduite.

Cette équation est non linéaire à cause des termes $\text{Tr}(\underline{a} \underline{d}) \underline{a}$. De plus, les termes a_{ij} sont couplés. Les caractéristiques du système sont données par

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} \quad (13)$$

Méthode des caractéristiques On définit le tenseur \underline{c} par

$$\underline{c} = \text{Grad}(\underline{v}) \underline{a} + \underline{a} (\text{Grad}(\underline{v}))^t - 2 \text{Tr}(\underline{a} \underline{d}) \underline{a} \quad (14)$$

La méthode des caractéristiques s'écrit alors :

$$\frac{dt}{1} = \frac{dx}{v_x} = \frac{dy}{v_y} = \frac{da_{ij}}{c_{ij}} \quad \forall i, j \quad (15)$$

Et en tenant compte des conditions aux limites on obtient

$$\begin{cases} x = x(t) \\ y = y(t) \\ \underline{a} = \underline{a}(t) \end{cases} \quad (16)$$

où la variable t doit être interprétée dans le cas stationnaire comme un paramètre d'intégration.

A chaque point où on veut connaître l'orientation, on reconstruit la caractéristique jusqu'à ce qu'elle coupe la surface Γ_- . De là on suit l'écoulement en intégrant l'équation à partir du bord.

4 DISCUSSION

Résultats numériques Avec les paramètres géométriques de l'essai, les résultats numériques sont synthétisés sur les figure (4).

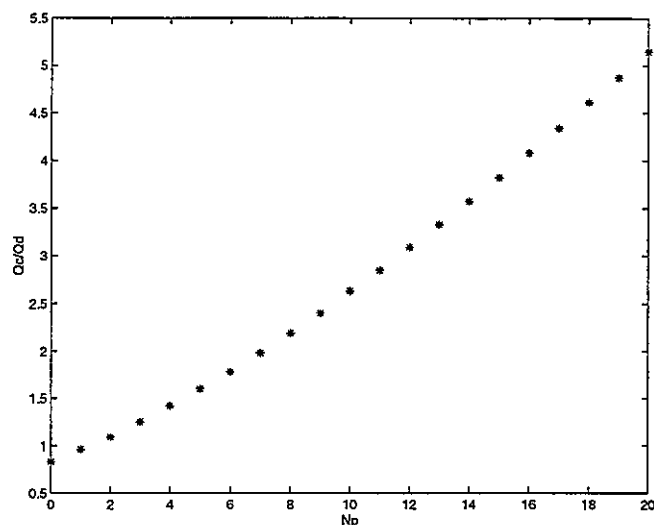


FIG. 4 - Relation de debits.

Validation La validation de la méthode n'est pas simple dans la mesure où nous ne disposons pas de moyen d'essai différent qui permette de mesurer N_p . Nous avons donc choisi de valider la méthode expérimentale en la confrontant à des résultats théoriques très largement reconnus (modèle de comportement issu de la théorie des corps élancés de Batchelor et Shaqfeh notamment). Le tableau suivant résume les résultats cette confrontation de la façon suivante.

- Pour différentes valeurs du taux de fibre (ϕ), nous mesurons le rapport des débits.
- A partir de ce rapport de débit nous évaluons à l'aide de la courbe (4), la valeur de N_p qui en résulte et que nous considérons comme une valeur expérimentale.
- Comme nous connaissons l'état du système (concentration et forme des particules) nous calculons à l'aide du modèle de Shaqfey la valeur théorique de N_p correspondante.

ϕ (%)	Q_c/Q_p	N_p^{ex}	N_p^{th}
5	1,4	3	2
10	1,7	5,2	4
15	3,4	9	7,5

Les valeurs de N_p sont ainsi correctement prédites si l'on prend en compte le fait que la matrice (huile silicone 47 V 60000) n'est pas newtonienne et peut donner lieu à un certain écart des résultats par rapport au modèle de Shaqfey. Il n'existe pas à notre connaissance de raison claire pour expliquer que cette valeur semble systématiquement surestimée.

5 REFERENCES

- [1] Batchelor, G.K. (1970) Slender-body theory for particules of arbitrary cross-section in stokes flow. J. Fluid Mech., 44 p. 419

- [2] Batchelor, G.K. (1970) The stress system in suspension of force free particules. J. Fluid Mech., 41 p. 545
- [3] Shaqfeh, E. et Fredrickson, G. (1990) The hydrodynamic stress in a suspension of rods. Phys. of Fluids, A2, p. 7
- [4] Meslin, F. et Poitou, A. (1996) Rheometry of molten short fiber composite In ICCE 3
- [5] Meslin, F. (1997) Propriétés rhéologiques des composites fibres courtes à l'état fondu. Thèse à l'ENS de Cachan.

CRISTALLISATION EN PHASE DISPERSÉE: ANALYSE VISCOÉLASTIQUE ET ENTHALPIQUE

I. Pesneau, P. Cassagnau, R. Fulchiron et A. Michel
Laboratoire d'Études des Matériaux Plastiques et des Biomatériaux
UMR 5627 - CNRS, Université C. Bernard, bât. 303
43 bvd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex (France)

RESUME

La cristallisation de fines inclusions de polybutylène téréphthalate (PBT) dispersées dans une matrice polyéthylène (PE) à l'état fondu a été abordée par analyse viscoélastique et analyse enthalpique différentielle (DSC). Cette étude montre qu'à des surfusions élevées de la phase PBT, la surfusion pouvant atteindre 80°C, il coexiste dans la matrice PE des nodules de PBT à l'état semi-cristallin et des nodules de PBT encore à l'état fondu. D'un point de vue théorique, la cristallisation de fines inclusions peut être traitée en considérant la probabilité (distribution de Poisson) qu'une inclusion puisse contenir un ou plusieurs germes. Le modèle d'émulsion de Palierno a été développé pour prendre en compte à différents degrés de surfusion la contribution rhéologique des nodules de PBT à l'état semi-cristallin (charges solides élastiques) et des nodules à l'état fondu (inclusions viscoélastiques déformables). D'autre part, l'influence de la nature des interactions à l'interface sur les mécanismes de cristallisation a été abordée en changeant la nature de la matrice.

ABSTRACT

Crystallization at high supercooling of Polybutylene terephthalate (PBT) droplets dispersed in a molten Polyethylene (PE) matrix was investigated through rheological and DSC experiments. The Palierno's emulsion model was used as a theoretical framework for studying the viscoelastic behavior of the blends in different ranges of temperature. From rheological experimental evidences it was shown that molten and solidified droplets coexist at high supercooling. The Palierno's model was then successfully adapted to take into account the two droplet populations (molten PBT droplets and solidified PBT droplets). Moreover, a calculation taking into account the droplets size distribution and the number of nuclei is introduced to explain the crystallization behavior of the PBT phase by considering the probability of a droplet to contain one or more nuclei. Besides, the influence of the type of interactions at the interface was investigated by changing the type of the matrix.

1. INTRODUCTION :

Les mécanismes de cristallisation dans les mélanges de polymères incompatibles peuvent s'avérer très différents des mécanismes de cristallisation des homopolymères purs. Par exemple, la cristallisation du polymère constituant la phase dispersée du mélange peut débiter à des surfusions nettement supérieures à celles observées dans le polymère pur. On parle alors de « cristallisation fractionnée ». Ce phénomène est expliqué par le fait que le nombre de germes hétérogènes à partir duquel la polymérisation peut démarrer, est inférieur au nombre d'inclusions de polymère dispersé. Ainsi, la cristallisation est plutôt gouvernée par le nombre

de germes que par la vitesse de croissance de la phase cristalline. Donc, lorsque le nombre d'inclusions est supérieur au nombre de germes, un phénomène important de surfusion, et probablement une cristallisation homogène, doivent être envisagés pour expliquer le développement du processus de cristallisation ^[1].

L'étude de tels phénomènes est généralement réalisée dans la littérature par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Nous proposons dans cette étude d'aborder ces phénomènes de cristallisation dans les mélanges de polymères incompatibles par analyse viscoélastique couplée à l'analyse DSC. Plus particulièrement, nous nous sommes intéressés à la cristallisation du polybutylène téréphthalate (PBT) finement dispersé en matrice polyéthylène (PE). Ce couple de polymère présente l'intérêt suivant pour notre étude: La fusion ($T_m=225^\circ\text{C}$) et la cristallisation hétérogène ($T_c=205^\circ\text{C}$) du PBT sont dans un domaine de température ($T>130^\circ\text{C}$) où le PE est à l'état fondu. Nous concluons sur l'origine de ces mécanismes de surfusion dans le cas présent mais nous ouvrirons notre discussion sur l'influence de l'interface entre les deux polymères en changeant la nature de la matrice (matrice polaire).

2. ASPECTS FONDAMENTAUX :

2. 1. Analyse viscoélastique : Le modèle d'émulsion proposé par Palierne ^[2] constitue la base du développement de notre modélisation. Minimisant l'influence de la distribution de taille des nodules de PBT dispersés dans le PE ($R_v/R_n < 2$, R_v et R_n rayons moyens en volume et en nombre respectivement), il vient :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi H(\omega, R_v)}{1 - 2\phi H(\omega, R_v)} \quad (1)$$

où $G_m^*(\omega)$ est le module complexe de la matrice

$$\text{et } H(\omega, R_v) = \frac{4 \left(\frac{\gamma_{12}}{R_v} \right) (2G_m^* + 5G_i^*) + (G_i^* - G_m^*) (16G_m^* + 19G_i^*)}{40 \left(\frac{\gamma_{12}}{R_v} \right) (G_m^* + G_i^*) + (2G_i^* + 3G_m^*) (16G_m^* + 19G_i^*)}$$

γ_{12} est la tension interfaciale et G_i^* le module complexe de la phase dispersée.

Si l'on considère maintenant le cas d'inclusions rigides, en supposant $G_i^*(\omega) \gg G_m^*(\omega)$ et $H(\omega) = 0.5$, l'équation 1 se réduit à :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \left(\frac{1 + 3/2\phi_s}{1 - \phi_s} \right) \quad (2)$$

où ϕ_s est la fraction volumique d'inclusions à l'état solide. $\phi_s \equiv \phi$ dans le cas présent.

Considérons maintenant le cas d'un mélange constitué de deux types de population d'inclusions de PBT : l'une dans l'état semi-cristallin (comportement solide) et l'autre dans l'état fondu (comportement viscoélastique liquide). D'un point de vue rhéologique, ce mélange peut être considéré comme constitué d'inclusions solides dispersées dans une matrice constituée elle-même de deux phases fondues (PBT fondu dispersé dans le PE fondu). Le comportement viscoélastique d'un tel système peut être décrit par l'équation suivante :

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3(\phi - \phi_s)H(\omega)}{1 - 2(\phi - \phi_s)H(\omega)} \left(\frac{1 + 3/2\phi_s}{1 - \phi_s} \right) \quad (3)$$

Rappelons que \varnothing est la fraction volumique totale de PBT, \varnothing_s la fraction volumique d'inclusions de PBT solides et donc $\varnothing - \varnothing_s$ est la fraction volumique d'inclusions de PBT fondus.

2. 2. Cristallisation : D'un point de vue théorique, la cristallisation d'inclusions dispersées dans une matrice peut être traitée en considérant la probabilité qu'une inclusion contienne un ou plusieurs germes. Dans le cas d'inclusions ayant le même volume v la fraction en nombre f_z d'inclusions ayant exactement z germes est donnée par une fonction de distribution de Poisson [3] :

$$f_z = \frac{(Nv)^z}{z!} \exp(-Nv) \quad (4)$$

où N est le nombre de germes par unité de volume dans le PBT pur.

La fraction en nombre, f_n , d'inclusions contenant un ou plusieurs germes est donné par la différence entre toutes les inclusions et les inclusions n'ayant pas de germes ($z=0$)

$$f_n = 1 - \exp(-Nv) \quad (5)$$

Dans le cas présent, une distribution de volume d'inclusions doit être prise en compte. L'équation 5 est donc appliquée pour chaque fraction volumique (n_i inclusions de volume V_i) avant sommation. La fraction volumique totale d'inclusions cristallisées est alors donnée par :

$$\varnothing_s/\varnothing = 1 - \frac{\sum n_i v_i \exp(-Nv_i)}{\sum n_i v_i} \quad (6)$$

3. ASPECTS EXPERIMENTAUX :

3. 1. Mesures rhéologiques : Les mesures rhéologiques ont été réalisées sur un rhéomètre RMS800 utilisant une géométrie plan-plan de diamètre 25mm. Les mesures en balayage en température ont été conduites à la fréquence de 0,3 rad/s dans une gamme de températures croissantes (130-250°C) suivi d'un balayage de températures décroissantes (250-130°C) réalisé sur un même échantillon. La procédure utilisée correspond à définir une rampe de température de $\pm 2,5^\circ\text{C}$.

3. 2. Analyse DSC : L'analyse thermique du PBT pur et du PBT dispersé dans la matrice PE a été réalisée sur un calorimètre différentiel de type Perkin Elmer DSC7 calibré à partir de l'indium et du zinc.

Concernant le PBT pur, l'échantillon est porté à la température de 250°C pendant cinq minutes pour s'assurer qu'il soit bien fondu. Puis il est refroidi et ramené à une température de 40°C à une vitesse de refroidissement de 2,5°C/min (même vitesse de refroidissement utilisée en rhéologie). Il est alors de nouveau fondu à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Les enthalpies de cristallisation et de fusion sont mesurées comme étant égales à : $\Delta H = 50\text{J/g}$.

Concernant le mélange PE/PBT, dans le but de quantifier pour différentes températures la quantité cristalline de PBT, les échantillons sont fondus à la température de 250°C pendant cinq minutes puis refroidis jusqu'à la température désirée (T_i) à la vitesse de refroidissement de 2,5°C/min. Puis les échantillons sont de nouveau fondus à une vitesse de chauffe de 10°C/min. Pour chaque température T_i , le pic de fusion est alors intégré pour mesurer la chaleur de fusion qui est divisé par la chaleur de fusion du PBT pur et la fraction en poids du PBT dans le mélange. On définit ainsi la fraction en poids (f_s) de PBT cristallisé. f_s définit la fraction d'inclusions de PBT à l'état semi-cristallin et non un taux de cristallinité de la phase PBT.

D'autre part, concernant le mélange contenant 20% de PBT, des expériences de cristallisation réalisées pour différents temps de maintien à $T_i = 170^\circ\text{C}$ montrent que l'enthalpie de fusion varie très peu avec le temps de maintien. La cristallisation n'évolue donc plus dans le temps dès lors que la température T_i est atteinte. Une étude rhéologique a confirmé ce comportement. Ce

résultat montre en fait que la cristallisation du PBT finement dispersé dans le PE est plutôt de type hétérogène.

4. RESULTATS ET DISCUSSION :

La figure 1 ci-dessous montre les variations du module de conservation G' en fonction de la température d'un mélange contenant 20% en poids de PBT. Le cycle thermique appliqué est le suivant : rampe de température croissante (130°C-250°C, route 1), isotherme 5 minutes à 250°C, rampe de température décroissante (250°C-130°C, route 2).

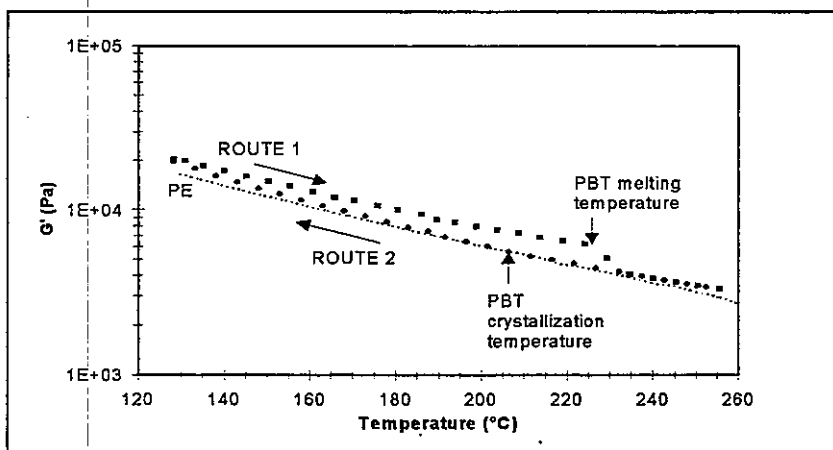


Figure 1 : Expérience de fusion et de cristallisation du mélange 80/20. Variation du module complexe G' .

La route 1 décrit le comportement rhéologique de la matrice PE fondue chargée d'inclusions de PBT rigides. Ce système est en fait décrit par l'équation 2 (voir figure 2a). Le point de fusion de ces inclusions est observé à 225°C. Pour les températures supérieures à 225°C, les deux phases sont fondues, le comportement rhéologique de ce mélange obéit au modèle d'émulsion de Palierne (équation 1), la tension interfaciale à 240°C étant de $\gamma_{12}=15\text{mN/m}$. La route 2 décrit la phase de cristallisation des inclusions de PBT. Une variation monotone de G' est observée sur toute la gamme de température alors qu'on pouvait s'attendre à une variation importante à 205°C qui est la température de cristallisation du PBT pur. Cette courbe met en évidence le régime de surfusion de la phase PBT. Pour préciser et expliquer ces observations, une analyse fréquentielle a été réalisée à différentes surfusions. Par exemple les figures 2a et 2b illustrent le comportement rhéologique du mélange à la température de 190°C, respectivement qu'on soit sur la route 1 ou sur la route 2.

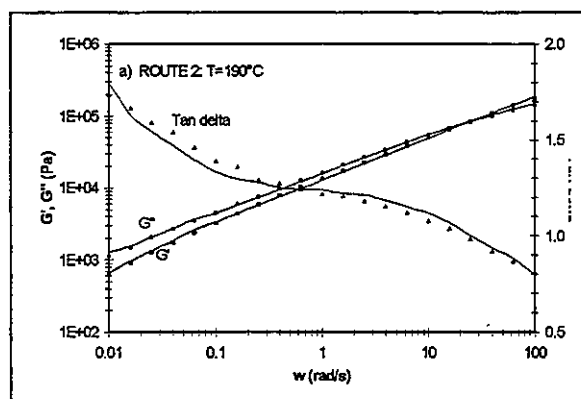
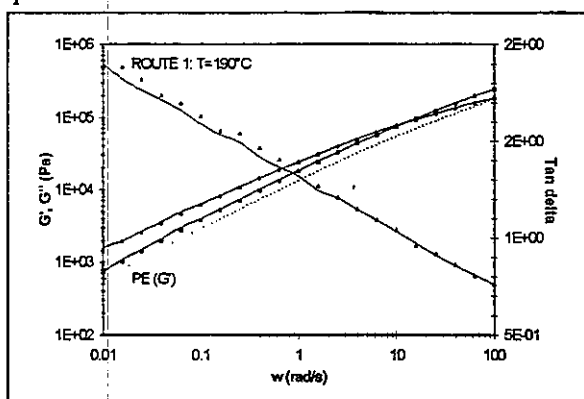


Figure 2a : Variations des modules complexes G' et G'' , Inclusions rigides, Equation 2

Figure 2b : Mise en évidence de la présence d'inclusions surfondues, modèle équation 3

De plus, la figure 3a montre également que la cristallisation du PBT à la température de 130°C est beaucoup moins importante en phase dispersée qu'en masse. D'autre part, il est également confirmé que le phénomène de cristallisation du PBT en phase dispersée dépend essentiellement de la température de cristallisation et non du temps. La figure 3b montre que la

quantité d'inclusions de PBT semi-cristallin augmente avec la diminution de la température de cristallisation T_i .

Figure 3a : Analyse DSC du mélange 80/20.
Exothermes de cristallisation

- a) PBT pur
- b) PBT en mélange, le signal est divisé par 0,2 pour comparer directement avec la courbe a) du PBT pur

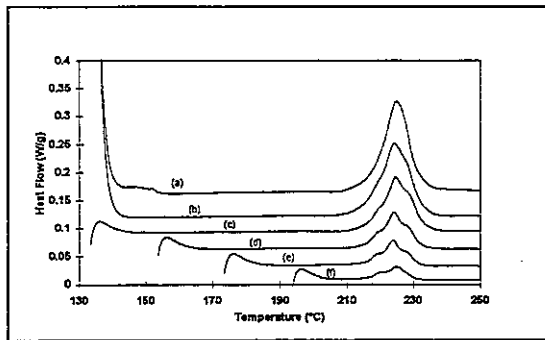
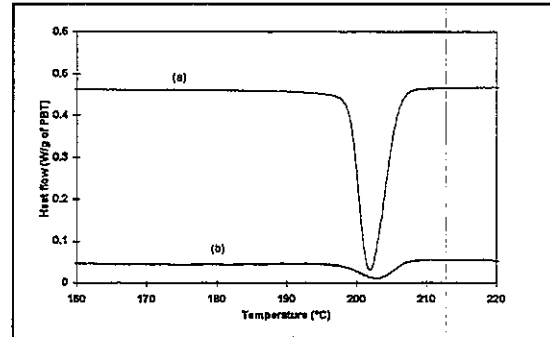
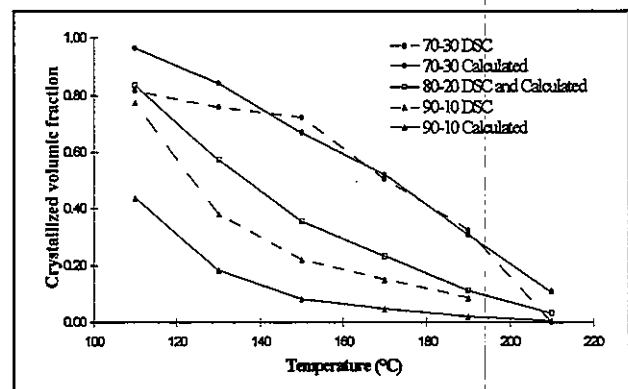


Figure 3b : Endothermes de fusion obtenus à 10°C/min après refroidissement à 2,5°C/min de 250°C à différentes températures T_i

- (a) : $T_i=40$ °C, (b) : $T_i=110$ °C, (c) : $T_i=130$ °C,
- (d) : $T_i=150$ °C, (e) : $T_i=170$ °C, (f) : $T_i=190$ °C.

A partir des données de la figure 3b, le nombre de germes N par unité de volume est ajusté pour chaque température T_i . Bien évidemment, N augmente lorsque la température T_i diminue. Ce résultat peut s'expliquer par une distribution de tailles des germes : les plus grands sont activés aux températures de cristallisation les plus élevées. L'équation 6, à partir de la valeur de N calculée précédemment, est alors appliquée à d'autres mélanges PE/PBT ayant une concentration différente en PBT (10 et 30% en poids). La figure 4 montre qu'il existe un bon accord entre la fraction volumique mesurée et calculée de PBT cristallisé à la température T_i . Ces résultats montrent que les mécanismes de cristallisation, d'inclusions de PBT dispersées dans du PE, peuvent s'interpréter uniquement sur les aspects géométriques des inclusions (taille, distribution de tailles et concentration des inclusions) sans prendre en considération d'éventuelles interactions à l'interface PE/PBT.

Figure 4 : Variation de la fraction volumique de PBT cristallisé pour trois concentrations (10, 20 et 30%) en fonction de la température T_i . Comparaison entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées à partir de l'équation 6.



D'autre part, la figure 5 montre, à titre d'exemple, les distributions en nombre des inclusions de PBT surfondues et solidifiées à $T_i=130$ °C. Il est important de noter qu'à ce degré important de surfusion ($\Delta T=75$ °C), la moitié seulement du PBT dispersé ($\phi_s/\phi=0,574$) est dans l'état semi-cristallin et qu'un nombre important des plus petites inclusions sont toujours surfondues. A partir de ces résultats DSC, on peut calculer les paramètres (rayon moyen en volume et fraction volumique du PBT surfondu) nécessaires au développement de l'équation 3 pour

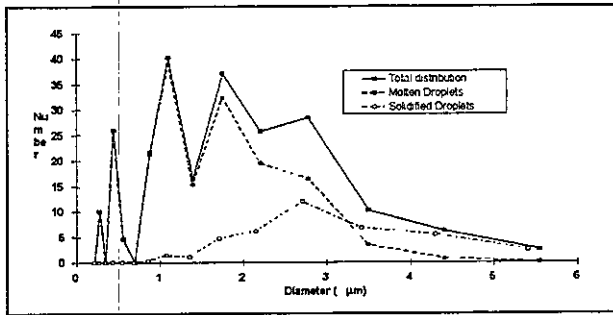


Figure 5 : Distributions de tailles des inclusions de PBT (solides et surfondues) à $T_i=130^\circ\text{C}$

modéliser le comportement viscoélastique du mélange aux différentes températures T_i . Finalement, La figure 2b illustre que l'équation 3 prédit très bien le comportement viscoélastique du mélange PE/PBT. Un très bon accord est également obtenu pour les autres températures T_i .

5. CONCLUSION :

Cette étude montre qu'une modélisation rhéologique basée sur le développement du modèle d'émulsion de Palierne couplée à une analyse DSC permet d'interpréter les mécanismes de cristallisation à différents degrés de surfusion de fines inclusions de PBT dispersées dans une matrice de PE fondue. Nos calculs ont été basés uniquement sur des considérations géométriques des inclusions de PBT compte tenu que la matrice polyéthylène est totalement apolaire. Nous sommes en train de considérer le cas d'inclusions de PBT dispersés dans une matrice copolymère statistique de l'éthylène et de l'acétate de vinyle (EVA) présentant une polarité due à la présence de fonctions esters sur la chaîne susceptibles d'interagir avec les fonctions esters des chaînes PBT. La figure 6 montre l'exotherme de cristallisation de ce nouveau système EVA/PBT comparé aux exothermes de la figure 3a.

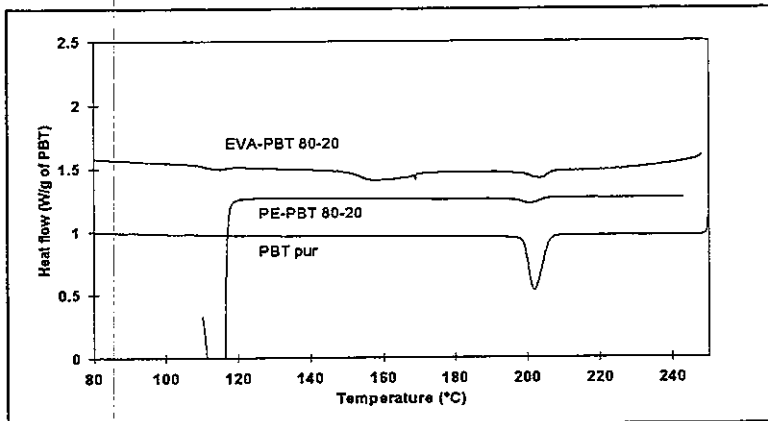


Figure 6 : Exothermes de cristallisation des inclusions de PBT dispersées en matrice EVA. Comparaison avec le PBT pur et le système PE/PBT

Il apparaît que l'exotherme du système EVA/PBT est différent de l'exotherme du système PE/PBT. En fait trois pics exothermes peuvent être observés dont le dernier à un degré de surfusion élevé ($\Delta T=95^\circ\text{C}$, $T=110^\circ\text{C}$). Ce résultat est également confirmé par l'analyse viscoélastique. Toutefois, dans l'état actuel de nos recherches nous ne pouvons pas conclure sur l'origine de cet exotherme mais pourquoi ne pas penser à une mise en évidence de cristallisation homogène aux faibles températures de cristallisation.

6. REFERENCES :

- [1] Aref-Azar A., Hay J.N., Marsden B.J. and Walker N., *J. Polym. Sci. ; Part B : Polym. Phys.*, **18**, 637-6143 (1980).
- [2] Palierne J.F., *Rheol. Acta*, **29**, 204 (1990)
- [3] G. M. Pound and V. K. LaMer, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2323 (1952).

**PRÉDICTION DE L'ÉVOLUTION DE LA MORPHOLOGIE
DE MÉLANGES DE POLYMÈRES IMMISCIBLES
EN CISAILLEMENT SIMPLE ET ÉCOULEMENT ÉLONGATIONNEL**

P.J. CARREAU, C. LACROIX et M. GRMELA

Centre de Recherche Appliquée sur les Polymères, CRASP, Ecole Polytechnique,
C.P. 6079, Suc. Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

RÉSUMÉ

L'évolution de la morphologie de mélanges de polymères immiscibles a été étudiée en cisaillement simple et pour des écoulements élongationnels. Les prédictions du modèle de Lee and Park, extension de la théorie de Doi et Ohta [1,2], et de ce modèle modifié ainsi que celles du modèle modifié de Grmela et Ait-Kadi [3, 4] sont comparées aux données d'accroissement de contraintes en cisaillement. Le diamètre des gouttes de la phase dispersée après relaxation dépend fortement de la grandeur de la vitesse de déformation imposée. Les modèles prédisent bien le diamètre pour un mélange de polypropylène (PP), éthylène vinyl acétate (EVA) et éthylène méthyl acrylate (EMA) [4]. Les prédictions sont beaucoup moins bonnes pour un mélange de polystyrène (PS)/ polyéthylène (PE). L'évolution de la morphologie d'un mélange PP/EVA/EMA a été aussi étudiée pour un écoulement élongationnel dans une filière d'extrusion convergente. Des structures fibrillaires de la phase dispersée du mélange extrudé ont été observées. Ce comportement est prévu par les équations d'évolution du modèle de Lee et Park. Toutefois le modèle prédit un diamètre de fibrilles de beaucoup inférieur à celui observé à partir de clichés de microscopie électronique de l'échantillon extrudé.

ABSTRACT

The changes of morphology with time of immiscible polymer blends have been studied for simple shear and elongational flows. The predictions of the Lee and Park model (extension of the Doi-Ohta theory [1,2], of a modified model as well as of a modified Grmela and Ait Kadi model [3,4] are compared to data obtained under stress growth experiments in simple shear. The size of the drops for the dispersed phase after relaxation is shown to depend strongly on the imposed shear rate. The models studied give a good prediction of the drop diameter for a blend of polypropylene (PP), ethylene vinylacetate (EVA) and ethylene methylacrylate (EMA). The model predictions are not as good for a blend of polystyrene (PS)/ polyethylene (PE). The variation with time of the morphology has also been investigated for elongational flows, using a converging die. Fibrillar structures have been observed for extruded and quenched samples, as predicted by the Lee and Park model. However, the size of the predicted diameter for the fibrils is considerably smaller than that determined using scanning electron microscopy.

1. INTRODUCTION

La formulation de mélanges de polymères immiscibles de propriétés spécifiques est étroitement liée au contrôle de la morphologie de la phase dispersée, qui dépend très fortement des conditions de mise en oeuvre. Dans cette communication, nous allons examiner l'évolution de la morphologie de mélanges de polymères pour des écoulements en cisaillement simple et élongationnels dans une filière convergente. Cette étude est basée sur les théories développées par Doi and Ohta [1], Lee and Park [2], Grmela and Ait-Kadi [3], et Lacroix et al. [4].

Dans un article récemment publié (Lacroix et al. [4]), nous avons proposé une modification du modèle de Lee et Park [2] pour analyser l'évolution de la morphologie de mélanges de polypropylène (PP)/éthylène vinyl acétate (EVA)- éthylène méthyl acrylate (EMA) en cisaillement simple. Dans ce modèle, l'évolution du tenseur de l'anisotropie, q , et de l'aire interfaciale par unité de volume, Q et le tenseur des contraintes sont exprimés par les équations suivantes :

$$\frac{\partial q_{ij}}{\partial t} = -q_{ik}\kappa_{kj} - q_{jk}\kappa_{ki} + \frac{2}{3}\delta_{ij}\kappa_{lm}q_{lm} - \frac{Q}{3}\dot{\gamma}_{ij} + \left(\frac{q_{lm}\kappa_{lm}}{Q}\right)q_{ij} - d_1\frac{\alpha}{\eta_M}Qq_{ij} - d_1d_3\frac{\alpha}{\eta_M}\left(\frac{q_{lm}q_{lm}}{Q}\right)q_{ij} \quad (1)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial t} = -\kappa_{ij}q_{ij} - d_1d_2\frac{\alpha}{\eta_M}Q^2 - d_1d_3\frac{\alpha}{\eta_M}q_{ij}q_{ij} \quad (2)$$

$$\sigma_{ij} = \eta_M \left(\frac{1+3/2H}{1-H} \right) \dot{\gamma}_{ij} - \alpha q_{ij} \quad (3)$$

où H est donné par:

$$H = \phi \frac{2(\eta_I - \eta_M)}{2\eta_I + 3\eta_M} \quad (4)$$

α est la tension interfaciale, η_M et η_I sont les viscosités de la matrice et des inclusions respectivement, ϕ est la fraction volumique de la phase dispersée, $\dot{\gamma}_{ij} = \kappa_{ij} + \kappa_{ji}$ sont les composantes du tenseur vitesse de déformation et κ_{ij} sont les composantes du tenseur gradient de vitesse. Finalement, d_1, d_2, d_3 (λ, μ, ν chez Lee and Park) sont des paramètres phénoménologiques reliés à la relaxation, bris et coalescence de gouttelettes.

2. RÉSULTATS

La figure 1 illustre le comportement typique observé lors d'un démarrage à vitesse constante en cisaillement simple. Ces résultats ont été obtenus pour un mélange 70/30 PP/EVA-EMA à 200 °C et pour deux vitesses de cisaillement, 0.0126 et 0.126 s⁻¹. On observe un overshoot de la viscosité en fonction du temps, lié à la déformation et au bris des gouttelettes. Dans le cas de la matrice seule, soumise au même démarrage, aucun overshoot n'est observé. Les données au plateau (régime stationnaire) ont été utilisées pour déterminer les paramètres de l'équation d'évolution et le comportement rhéologique prédit est représenté par la courbe monotone. Qualitativement l'overshoot est prédit, mais la grandeur est sous-estimée. Plusieurs variantes de

ce modèle rhéologique (Lacroix et al. [4] ont examinées et sensiblement le même comportement est prédit. Le diamètre des gouttelettes après relaxation totale des contraintes a été calculé et comparé à la valeur du diamètre moyen en volume déterminée à l'aide de clichés de microscopie électronique. Dans plusieurs cas, un très bon accord est obtenu.

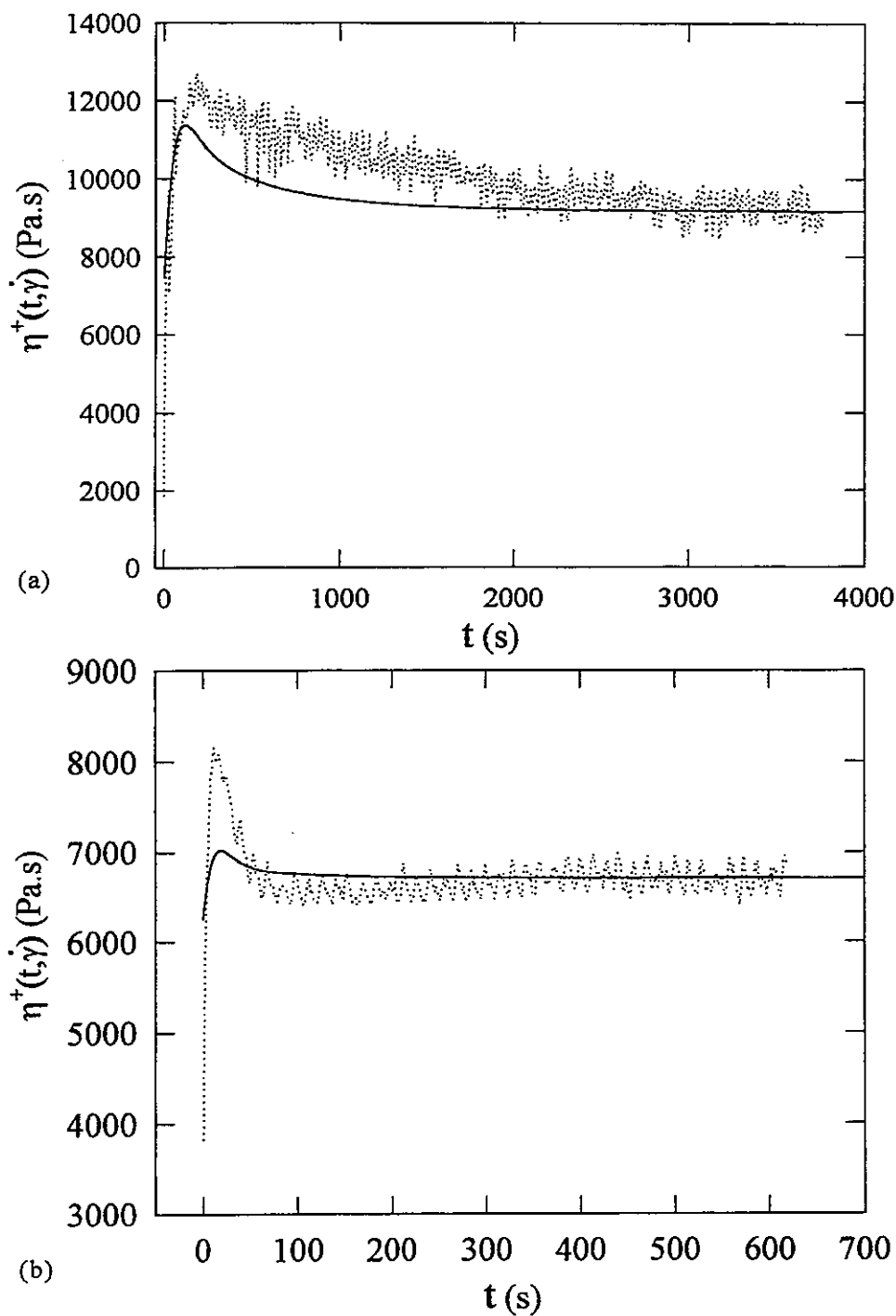


Figure 1 : Comparaison entre les données expérimentales et le modèle rhéologique pour deux expériences d'accroissement des contraintes dans le cas du mélange 70/30 PP/EVA-EMA blend, à $T = 200^\circ\text{C}$: (a) $\dot{\gamma} = 0.0126 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\gamma} = 0.126 \text{ s}^{-1}$

Les équations (1) and (2) peuvent être solutionnées pour prédire l'évolution morphologique pour des mélanges en écoulement élongationnel. L'écoulement élongationnel a été généré à l'aide d'une filière convergente (type tuyère), montée sur une extrudeuse mono-vis (45 mm de diamètre). Les propriétés rhéologiques ont été déterminées, entre autres avec la méthode de Binding [5], à partir de la perte de charge dans le convergent. L'extrudat a été plongé dès la sortie de filière dans de l'eau froide pour éviter les effets de gonflement et de recouvrance. L'analyse des morphologies du mélange avant le passage et après le passage dans la filière ont montré que l'écoulement élongationnel de cette filière permettait de générer une structure fibrillaire, telle qu'illustrée à la figure 2. Cette évolution de structure est qualitativement prédite par les équations (1) et (2). Toutefois, l'aire interfaciale prédite, utilisant les paramètres déterminés en cisaillement simple, est considérablement surestimée. Le rayon des fibres calculé est de l'ordre du nm alors que la valeur déterminée à partir des clichés de microscopie est de l'ordre de 0.4 μm . De plus, le temps théorique requis pour obtenir la structure fibrillaire structure est de beaucoup supérieur au temps de résidence dans la filière. Plusieurs raisons peuvent expliquer ces différences, en particulier les effets de la coalescence sont probablement beaucoup plus importants que prévus. Nos travaux futurs seront orientés sur ces écoulements en filière convergente, avec objectifs de mieux caractériser ces écoulements, compte tenu du cisaillement non négligeable, et de modifier les équations d'évolution pour prédire des comportements plus réalistes.

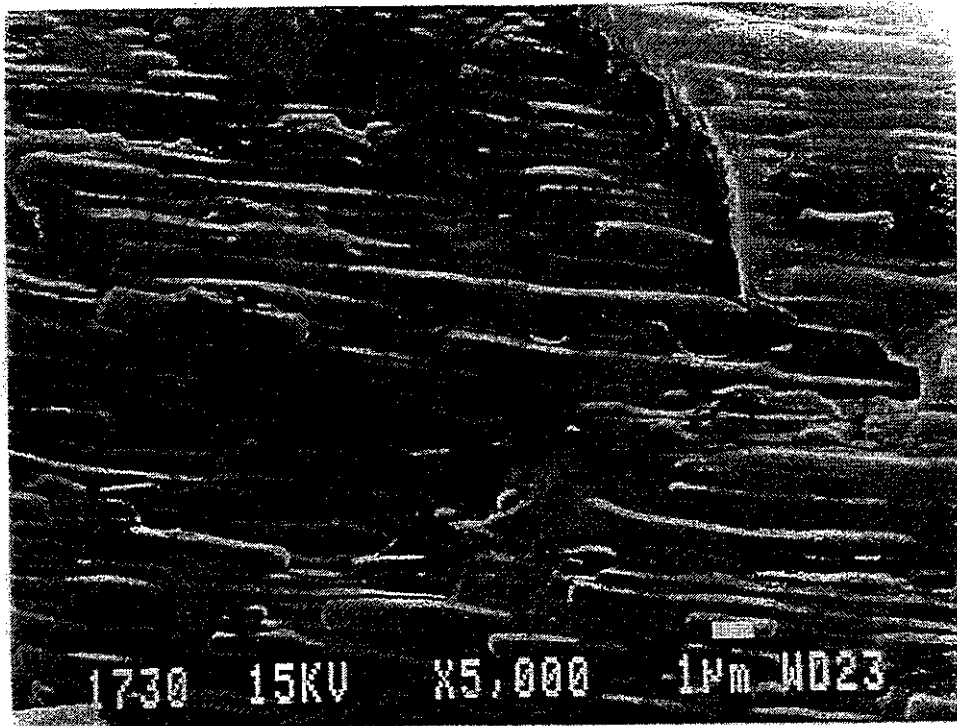


Figure 2 : Micrographie du mélange 30/70 PP/EVA-EMA après extrusion dans la filière convergente à faible débit

3. REFERENCES

- [1] M. Doi, T. Ohta (1991) Dynamics and Rheology of Complex Interfaces. I. J. Chem. Phys. 95: 1242-1248.
- [2] H.M. Lee, O.O. Park (1994) Rheology and Dynamics of Immiscible Polymer Blends. J. Rheol. 38: 1405-1425.
- [3] M. Grmela, A. Ait-Kadi (1994) Comments on the Doi-Ohta Theory of Blends. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 55: 191-195.
- [4] C. Lacroix, M. Grmela, P.J. Carreau (1998) Relationships between Rheology and Morphology for Immiscible Molten Blends of Polypropylene and Ethylene Copolymers under Shear Flow. J. Rheol. 42: 41-62.
- [5] D.M. Binding (1988) An Approximate Analysis for Contraction and Converging Flows. J. Non-Newtonian Fluid Mech. 27: 173-189 et (1993) Contraction Flows and New Theories for Estimating Extensional Viscosity. Édité par A.A Collyer, Chapman and Hall 1-32.

RHEOLOGIE NON LINÉAIRE DE SOLUTIONS DE POLYMERES ASSOCIATIFS AVEC OU SANS SURFACTANT.

J-F. LE MEINS, J-F.TASSIN

Université du Maine, Laboratoire de Chimie et Physique des Matériaux Polymères,

UMR 6515

Avenue Olivier Messiaen, 72085 LE MANS cedex 09

RESUME

Des mesures rhéologiques et rhéo-optiques ont été menées sur des solutions d'un polymère associatif de type hydroxypropyl guar de forte masse modifié aléatoirement latéralement par des greffons C22-C28, pour des concentrations supérieures à la concentration critique de recouvrement c^* . Les mesures rhéo-optiques montrent un comportement de relaxation de type loi puissance indiquant une très large distribution des temps de relaxation dans le système. La solution montre un comportement classique de système rhéofluidifiant sous écoulement, à savoir une augmentation de la biréfringence et une diminution de l'angle lorsque le taux de cisaillement augmente. Le système a également été étudié en présence de surfactant dans des conditions conduisant à une augmentation de viscosité à bas gradient. Le système montre alors un comportement inhabituel de la biréfringence qui passe par un maximum puis un minimum. Le phénomène a également été constaté en rhéologie classique.

ABSTRACT

Rheological and rheoptical measurements have been carried out on an associative hydroxypropyl guar of high molecular weight and randomly side chain modified by hydrophobic moieties C22-C28. Rheo-optical measurements show a power-law relaxation behavior, indicating a very broad distribution of relaxation times in the system. The solution shows a classical behavior under shear, i.e. an increase of birefringence and a decrease of orientation angle as the shear rate increases. The system was also studied with surfactant under conditions which give rise to an increase of viscosity. The solution shows an unusual behavior of birefringence which goes through a to a maximum then a minimum. This phenomenon has also been observed in classical rheological measurements.

1-INTRODUCTION

Les polymères associatifs sont des matériaux récents ayant des propriétés épaississantes très marquées et leurs applications dans le domaine industriel sont nombreuses (peintures cosmétiques, fluides de forages...). Ces systèmes ont suscité l'intérêt de nombreuses équipes de recherches sur des systèmes très variés [1] (systèmes téléchéliques, modifiés aléatoirement latéralement.). Nous étudierons ici un Hydroxy Propyl Guar modifié latéralement aléatoirement, qui a déjà fait l'objet d'études de rhéologie classique [2,3]. Ces études ont pu mettre en évidence un temps terminal de relaxation très long, 1000 fois supérieur au temps de vie d'une association hydrophobe, dû selon les auteurs à un

processus de reptation ralenti par l'association et la dissociation continue des micelles de greffons hydrophobes. Leur études ont également montré qu'en présence d'un surfactant les propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires étaient modifiées. Jusqu'à une concentration en surfactant légèrement supérieure à la concentration micellaire critique, une augmentation de la viscosité du système par renforcement du réseau temporaire, dû à la formation de micelles mixtes (greffons hydrophobes/molécules de surfactant) est observée.

Cependant, certaines propriétés de ces systèmes sont encore méconnues ou peu comprises, particulièrement dans le domaine non linéaire. Le but de cette étude est d'apporter un complément d'information sur ces systèmes par des études rhéo-optiques combinées à des études rhéologiques.

2-MATERIELS ET METHODES.

Le polymère utilisé est un polymère de type Hydroxy Propyl Guar de masse moyenne en poids $1,8 \times 10^6$ g/mol relativement polydisperse ($M_w/M_n=1,5$), modifié aléatoirement latéralement par des greffons époxy alkyls (C₂₂-C₂₈). Les solutions de polymères ont été préparées par dissolution sous agitation magnétique dans de l'eau distillée pendant plusieurs heures, et laissées au repos au minimum une nuit avant étude. De l'Azoture de Sodium a été rajouté pour prévenir la dégradation à un niveau de 0,2% en poids. Le surfactant utilisé (Brij 30, Aldrich) est constitué de 4 motifs éthylène oxyde et d'un greffon C₁₂, sa cmc est d'environ 2×10^{-2} g/l à 20°C, température de toutes les expériences concernant le système ternaire, en dehors de celles réalisées pour étudier l'influence de la température. Ce dernier a été rajouté dans des quantités conduisant à une augmentation de viscosité du produit à bas gradient. Toutes les solutions polymère/surfactant ont été réalisées à une concentration fixe en polymère de 1,38%.

Les études rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée de type Haake RS 100 en géométrie cône/plan (35mm/2° ou 60mm/1° selon les cas). L'appareil est muni d'un dispositif prévenant l'évaporation du solvant. Des études ont également été réalisées sur un Rhéomètre de type RFS II sur une géométrie cône/plan (50mm/2°.) Les expériences de rhéométrie-optique ont été réalisées sur un rhéomètre optique (Rheo-Optical-Analyser, Rheometric Scientific). Cet appareil permet de mesurer simultanément la biréfringence (et le cas échéant le dichroïsme), ainsi que l'angle d'orientation par rapport aux lignes de courant par une méthode de modulation de polarisation. Les mesures ont été effectuées dans une cellule de type Couette (cylindres coaxiaux) où la lumière passe selon l'axe neutre du cisaillement.

Pour caractériser nos solutions, nous nous sommes essentiellement basés sur des expériences de relaxation de biréfringence et de dichroïsme après échelon de déformation, ainsi que des mesures de biréfringence et d'angle à l'état stationnaire.

3-RESULTATS SYSTEME POLYMER/EAU.

Des expériences de relaxation de biréfringence après échelon de déformation ont été menées sur des solutions de polymères à 0,7%, 1,38%, 2% en poids donc au dessus de la concentration de recouvrement $C^*=0,1\%$, et montrent comme l'indique la figure 1, un comportement en loi puissance ajustable par l'expression suivante.

$$\Delta n' = \frac{a}{1 + \left(\frac{t}{T_1}\right)^B}$$

Les paramètres de cette relaxation à savoir temps d'accès au régime loi puissance T_1 et pente du régime loi puissance B, ne sont pas influencés significativement par la concentration, la température ou la déformation ($100\% < \gamma < 500\%$).

Ce résultat indique une très large distribution de temps de relaxation ce qui explique la faible influence de la température. On retrouvera quelle que soit la température une zone qui aura la même dynamique qu'une autre zone à une autre température. Cela montre aussi que la durée de vie des jonctions hydrophobes n'est pas le paramètre déterminant. Les expériences de relaxation de dichroïsme montrent que celui-ci est insignifiant et sera considéré comme n'influençant pas les valeurs de biréfringence obtenues. L'absence de dichroïsme montre le caractère homogène de la solution.

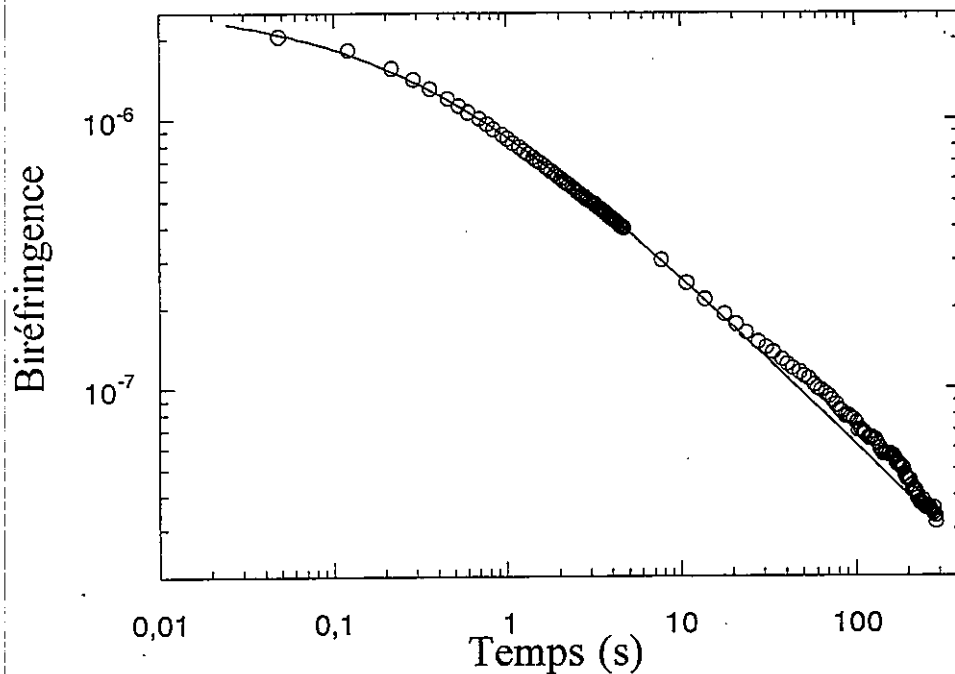


Figure 1: Relaxation de biréfringence d'une solution d'HPG à 1,38% après échelon de déformation de 400%. Le trait correspond à l'ajustement.

En ce qui concerne le comportement à l'état stationnaire, on observe figure 2 une augmentation de biréfringence et une diminution de l'angle avec le taux de cisaillement, caractéristique d'une solution de polymère sous écoulement. Des mesures à l'état stationnaire ont permis d'établir la validité de la loi Tensio-Optique, $(2\sigma_{12}C = \Delta n' \sin(2\chi))$ (Figure 3), reliant la contrainte de cisaillement à la biréfringence et à l'angle d'orientation. Ceci nous permet d'interpréter les dépassements de $\Delta n' \sin(2\chi)$ et $\Delta n' \cos(2\chi)$ en régime transitoire (Figure 4) comme étant respectivement des dépassements de contraintes tangentielles et de première différence des contraintes normales. Les déformations critiques associées à ces dépassements

de contraintes augmentent progressivement avec le taux de cisaillement. Ce comportement est analogue à ce qui est observé sur des solutions concentrées ou des fondus de polymères classiques.

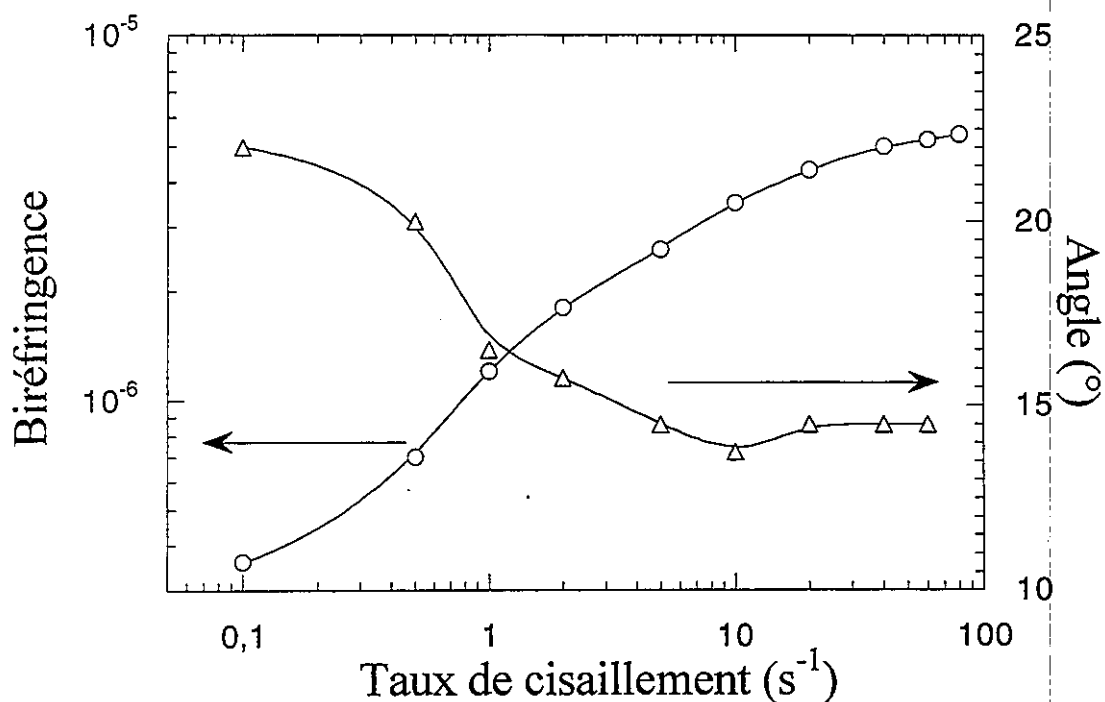


Figure 2: Evolution de l'angle et de la biréfringence à l'état stationnaire pour une solution de HPG à 1,38% en poids.

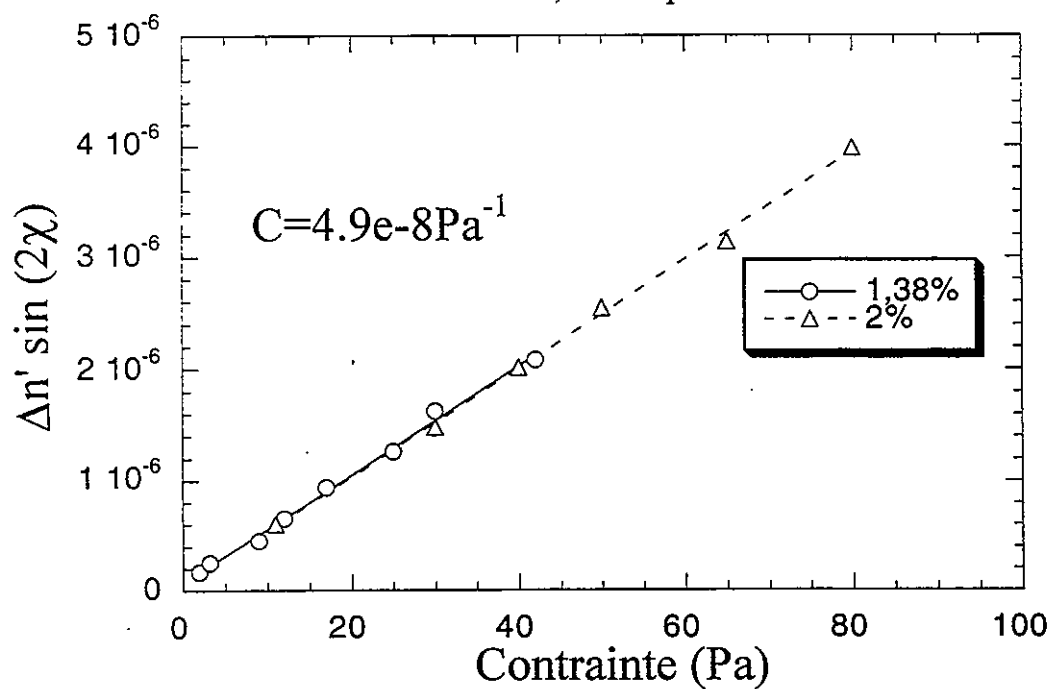


Figure 3: Loi Tensio-Optique obtenue pour deux concentrations en Hydroxy-Propyl-Guar

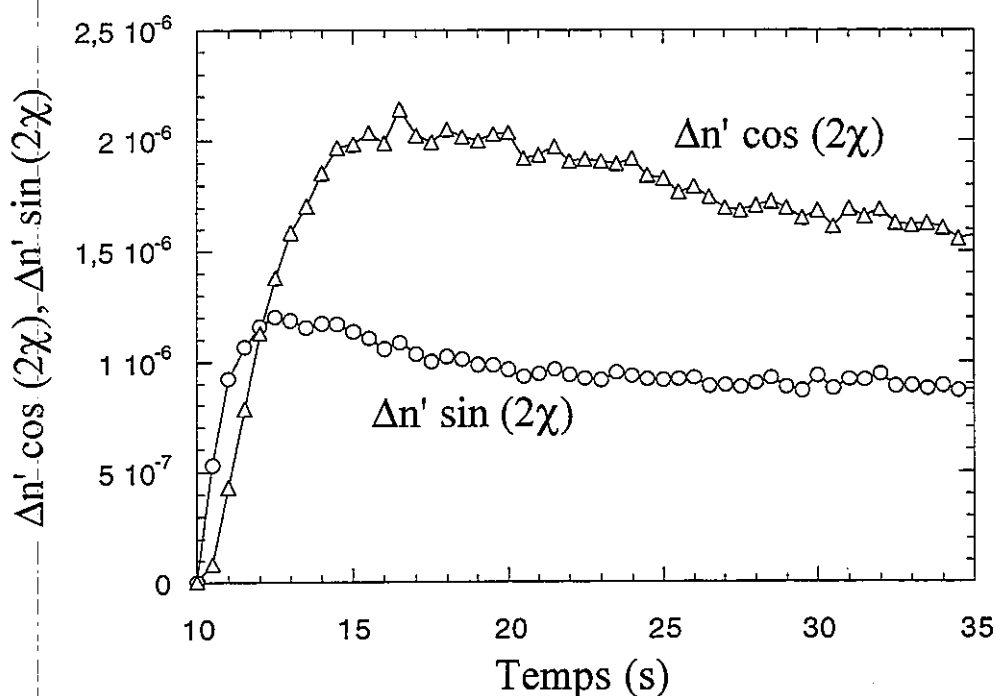


Figure 4: Dépassement de biréfringence au démarrage. $\dot{\gamma}=2s^{-1}$, [HPG] = 2%.

4-RESULTATS SYSTEME POLYMERE/EAU/SURFACTANT

Ce système a été étudié en solution dans l'eau désionisée en l'absence d'azoture de sodium, dans une échelle de concentration en surfactant allant de $6,4 \times 10^{-3}$ g/l à 0,5g/l. On peut voir figure 5 que la biréfringence à l'état stationnaire est très voisine de celle du polymère sans surfactant jusqu'à une concentration de ce dernier de $8,2 \times 10^{-3}$ g/l, ce qui indique que le surfactant n'est pas en quantité suffisante pour renforcer les interactions hydrophobes et par là même renforcer le réseau. Nous n'avons pas noté non plus d'augmentation franche de la viscosité Newtonienne. Les résultats pour les concentrations en surfactant de 0,1g/l et 0,5g/l n'apparaissent pas car l'intensité transmise devient trop faible du fait d'une trop grande turbidité des solutions pour estimer nos résultats fiables. A partir de 1×10^{-2} g/l on observe un maximum puis un minimum de la biréfringence. (Figure 5)

En ce qui concerne l'évolution de l'angle à l'état stationnaire on peut remarquer sur la figure 6 que celui ci passe par un minimum très marqué à partir d'une concentration en surfactant égale à 1×10^{-2} g/l. Ce minimum coïncide avec un maximum d'anisotropie et traduit un passage par un maximum d'élasticité.

On retrouve en rhéologie classique, en régime stationnaire, un maximum et un minimum de contrainte dans la même zone de taux de cisaillement. Des expériences réalisées avec différentes géométries (20/35/60mm) ont effectuées en travaillant à taux de cisaillement imposé et nous n'avons pas noté de différence de résultats entre les différentes géométries, ce qui montre que ce phénomène n'est probablement pas dû à l'apparition de glissement.

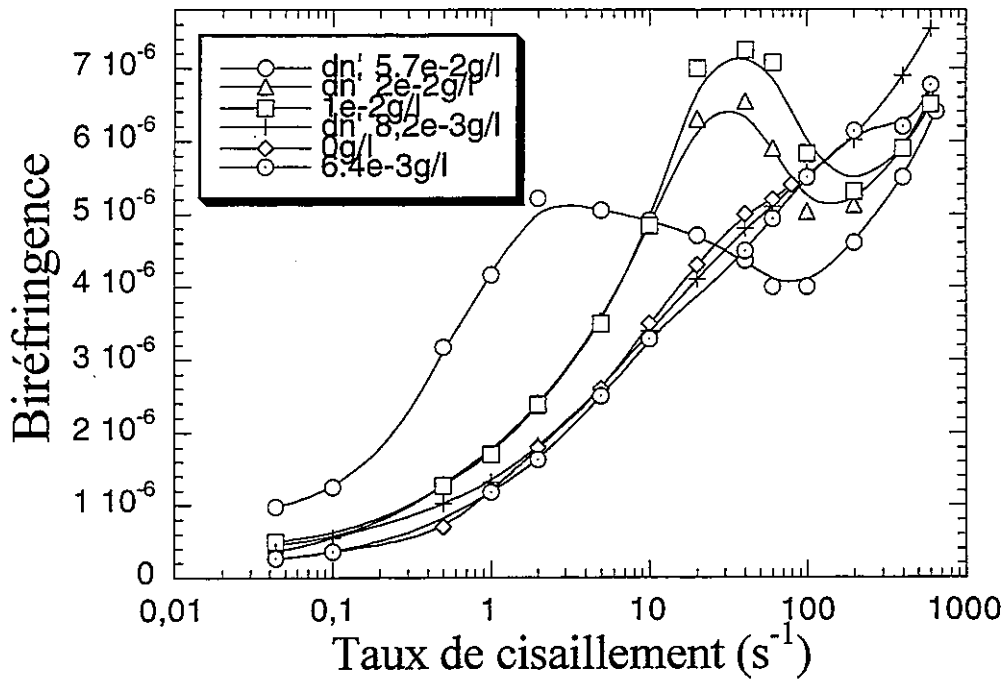


Figure 5: Biréfringence à l'état stationnaire pour différentes concentrations en surfactant
HPG=1,38%

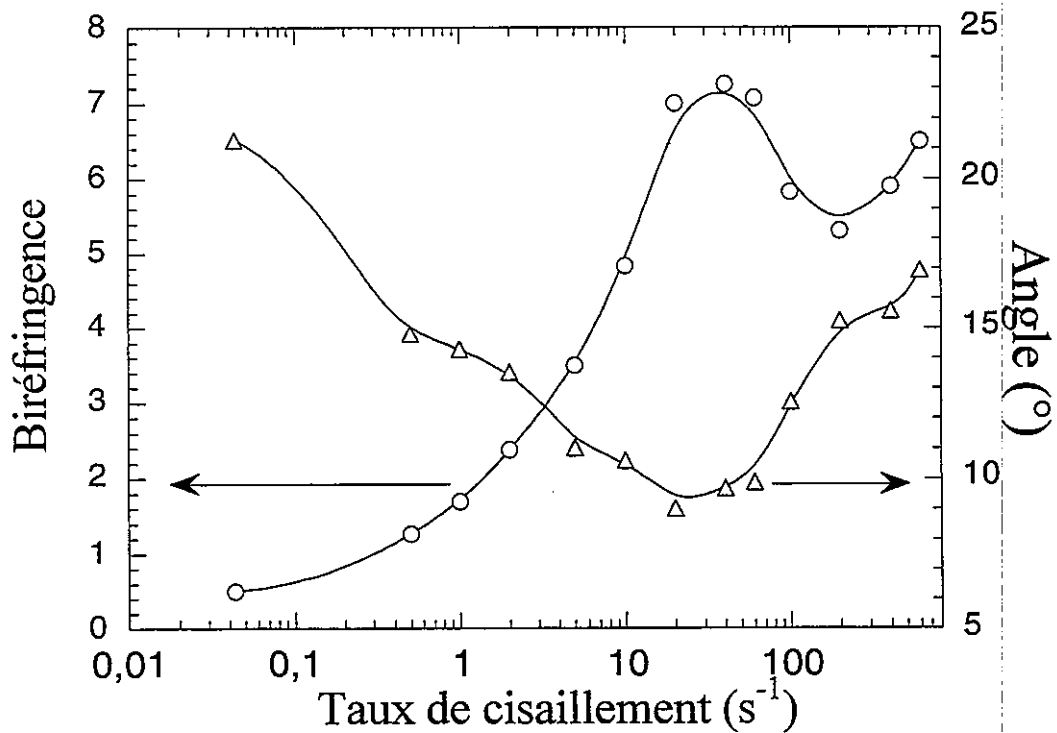


Figure 6: Angle et Biréfringence à l'état stationnaire pour une concentration en surfactant de $1 \times 10^{-2} g/l$

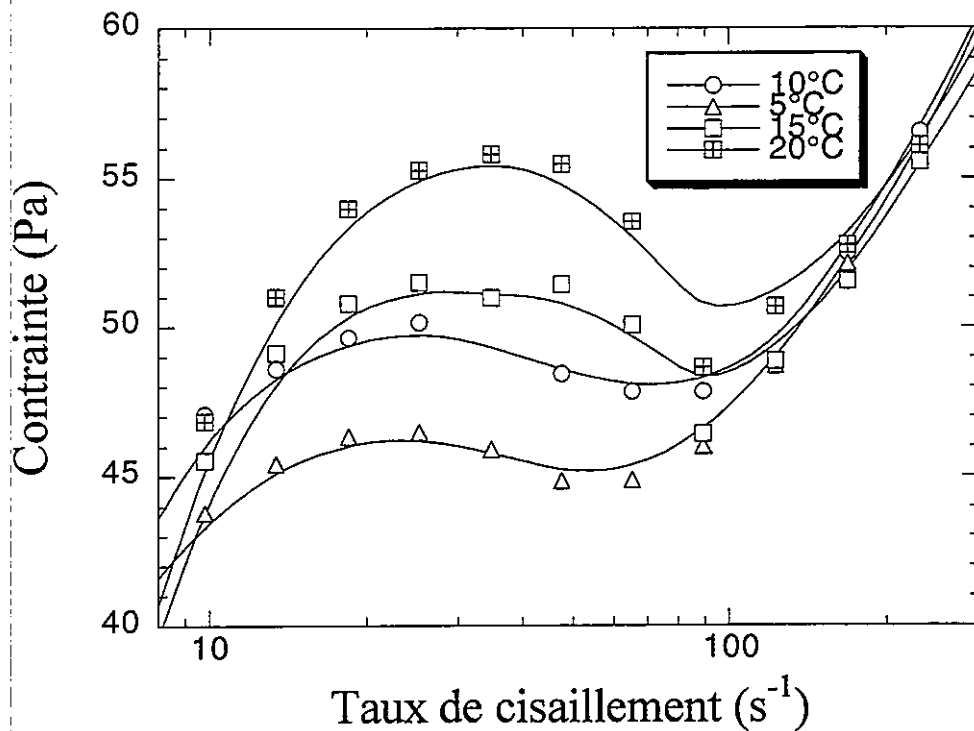


Figure 7: Evolution de la contrainte lors d'une expérience d'écoulement à plusieurs températures. La concentration en surfactant est de 6.8×10^{-2} g/l

Les mêmes expériences en régime stationnaire ont été réalisées à plusieurs températures, ($5^{\circ}\text{C} < T < 20^{\circ}\text{C}$). On observe sur la figure 7 un décalage progressif des maxima et minima. En associant le taux de cisaillement correspondant au maximum de contrainte à un temps caractéristique τ_c , nous avons pu tracer son évolution en fonction de la température. Celui ci respecte une loi d'Arrhénius.

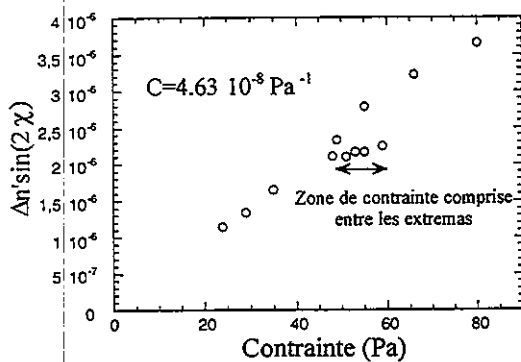


Figure 8a

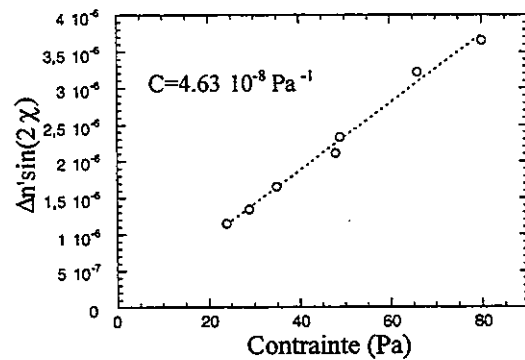


Figure 8b

Loi Tensio-Optique obtenue pour une concentration en surfactant de 5.7×10^{-2} g/l

L'existence d'extrema pour la contrainte en fonction du taux de cisaillement est prévue par certaines théories en particulier dans des systèmes de micelles géantes [4,5,6,7,8]. Cependant une telle situation engendre une instabilité mécanique, de telle sorte qu'expérimentalement on observe un plateau et l'apparition d'un cisaillement non homogène.

[9,10,11,12,13,14,15,16]. L'existence d'extrema dans notre système est reproductible et possède une évolution logique avec la température, décrite par une loi d'Arrhénius. Son origine n'est cependant pas comprise actuellement et des expériences complémentaires d'observation du champ de vitesse en particulier sont nécessaires. Nous pensons l'hypothèse d'une transition de phase sous cisaillement plausible car la loi tensio optique est vérifiée sauf dans la région entre les extrema de contrainte comme il est illustré Figure 8a et 8b.

CONCLUSION

L'Hydroxy Propyl Guar est un système relativement polydisperse, ayant une distribution de temps de relaxation très large où des processus de désengagement de groupements hydrophobes et des relaxations de segments de chaînes coexistent. Celui ci présente un comportement classique de polymère sous écoulement, en revanche voit son comportement radicalement changer lorsque qu'on lui ajoute une quantité de surfactant amenant à une augmentation de la viscosité Newtonienne. Apparaissent en particulier des extrema dans les courbes de biréfringence, ou contrainte de cisaillement, en fonction de $\dot{\gamma}$ en régime stationnaire. Leur origine est mal comprise et des études complémentaires sont actuellement en cours.

BIBLIOGRAPHIE

- (1)-M.A Winnik et A. Yetka (*Current Opinion in Colloid and Interface Science* 2, 424, 1997)
- (2)-T.Aubry et M.Moan. (*J.Rheol* 38(6),1681,1994).
- (3)-T.Aubry et M.Moan (*J.Rheol* 40(3),441,1996)
- (4)-M.E Cates (*J. Phys. Chem* 94, 371, 1990)
- (5)-T.C.B Mc Leish et R.C. Ball (*Journal of Polymer Science* 24, 1735, 1986)
- (6)-G. Porte et al (*J.Phys II* 7,459, 1997)
- (7)-G. Porte et al (*J.Phys II* 4,1261, 1994)
- (8)-H. Rehage et H. Hoffmann (*Molecular Physics* 74(5),933,1991)
- (9)-J-F. Berret et al. (*Europhys. Lett.* 25(7), 521, 1994)
- (10)-P.T Callaghan et M.M Britton (*Phys. Rew. Lett.* 78(26), 4930, 1997)
- (11)-P.T Callaghan et R.W Mair (*Europhys. Lett.* 36(9), 719, 1996)
- (12)-E.Cappelaere et al. (*Rheol Acta* 33,431,1994)
- (13)-J.P Decruppe et al. (*Colloid Polym Sci* 273, 346,1995)
- (14)-C.D Han et S.S Kim (*Macromolécules* 28,2089,1995)
- (15)-R. Makhloufi et al (*Europhys. Lett.* 32(3), 253, 1995)
- (16)-V.Schmitt et al (*Langmuir* 10, 955, 1994)

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU PHÉNOMÈNE D'ENROBAGE DANS LES ÉCOULEMENTS DE COEXTRUSION

J. MAUFFREY, J. TEIXEIRA-PIRÈS*, J.F. AGASSANT,
Y. DEMAY, D. SILAGY*, B. VERGNES

Centre de Mise en Forme des Matériaux, UMR CNRS 7635, Ecole des Mines de Paris,
BP207 06904 Sophia-Antipolis Cedex, France

* Centre d'Etude de Recherche et Développement, ELF-ATOCHEM,
27240 Serquigny, France

RESUME

A l'aide d'une filière spécifique, nous avons caractérisé les phénomènes d'enrobage dans les écoulements de coextrusion bicouches de polymères fondus. Ce phénomène se produit dès qu'il existe une différence de viscosité entre les deux fluides, que ceux-ci soient ou non de nature différente. Nous avons mis en évidence les effets des débits, des rapports de débit et de la géométrie de la filière.

ABSTRACT

Encapsulation phenomena in two-layer coextrusion of molten polymers have been characterized, using a specific slit die. It was shown that encapsulation occurs as soon as there is a difference in viscosity between the two polymers. The influences of total flow rate, on flow rate ratio and of die geometry have been investigated.

1. INTRODUCTION

Le procédé de coextrusion est de plus en plus répandu dans les industries de mise en forme des polymères, principalement pour les applications dans le domaine de l'emballage. Il permet, à un moindre coût, de combiner en un même produit final, les propriétés des différents polymères constitutifs.

Cependant, aux défauts propres à l'extrusion (irrégularités d'épaisseur, ...) vient se greffer une nouvelle gamme de défauts, spécifiques aux écoulements multimatières : inhomogénéité des épaisseurs et des températures de chaque couche, problèmes d'adhérence entre couches, instabilités interfaciales et défaut d'enrobage. C'est ce défaut d'enrobage (aussi appelé défaut d'encapsulation) que nous nous proposons d'étudier. Il provient du fait que, lorsque deux fluides de viscosités différentes s'écoulent, le moins visqueux tend à enrober complètement le plus visqueux de façon à minimiser la dissipation énergétique lors de l'écoulement [1,2].

Avec la collaboration d'Elf-Atochem, nous avons mis au point une filière modèle, permettant de jouer sur de nombreux paramètres, tels que les débits, les températures de chacun des deux fluides, ainsi que la section des canaux d'amenée des deux produits.

2. LE MONTAGE EXPERIMENTAL

La figure 1 représente schématiquement le montage utilisé lors de nos essais. L'utilisation de deux extrudeuses identiques est bien sûr préférable, mais, pour des raisons de disponibilité, ce ne fut pas toujours le cas. Le bloc répartiteur, alimenté par deux canaux thermostatés, est modulaire. Il permet cinq positions différentes des lamelles : 20 %, 33 %, 50 %, 66 % et 80 % de la hauteur. Un système de guillotine permet d'envoyer simultanément les deux polymères dans le canal de la filière. Celui-ci présente les caractéristiques suivantes : il est thermostaté

dans nos essais, à une température de consigne de 220 °C) et ses dimensions internes sont 13,5 x 27 x 600 mm.

Lors de la réalisation d'un essai, après avoir atteint le régime permanent d'écoulement, on arrête les deux extrudeuses et on refroidit brutalement la filière par un système de circulation d'air comprimé afin d'en extraire la carotte. Une fois la carotte refroidie, on la découpe en section, environ tous les 2 cm. Pour caractériser l'enrobage, nous prendrons, comme l'a suggéré Teixeira-Pirès dans sa thèse [3], la fraction de périmètre mouillée par le fluide le plus visqueux. La mesure est faite au microscope optique et permet d'atteindre une précision de l'ordre du pourcent. La limitation est principalement due à la diffusion du colorant permettant de différencier les polymères. Nous tracerons donc l'évolution de cette fraction de périmètre en fonction d'une longueur d'écoulement z , adimensionnalisée par la largeur de la filière (27 mm).

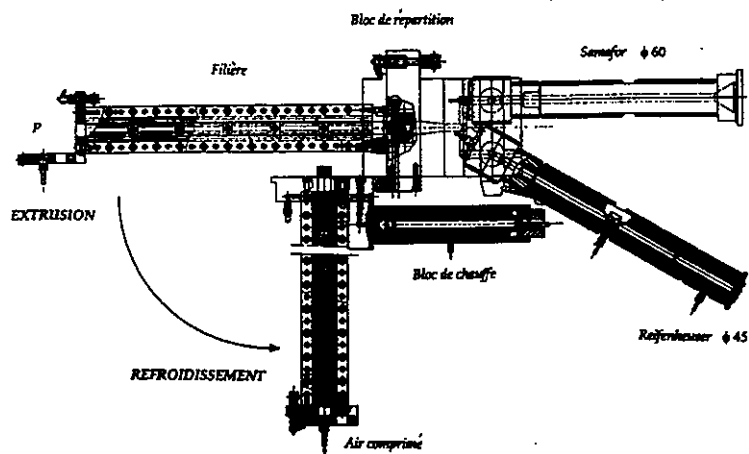
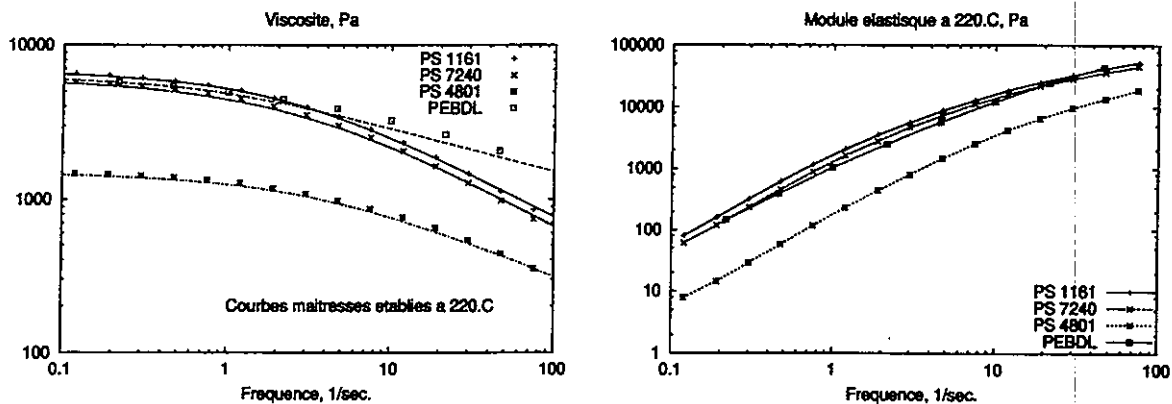


Fig.1 Schéma de principe de la filière de coextrusion utilisée pour les essais.

3. LES PRODUITS UTILISÉS ET LES ESSAIS EFFECTUÉS

Les polymères utilisés sont trois polystyrènes fournis par Elf Atochem [A = PS super-choc (Lacqrene 7240), B = PS cristal (Lacqrene 1161), C = PS choc (Lacqrene 4801)] et un polyéthylène basse densité linéaire fourni par BP (D = Innovex LL0209AA).

Les courbes de viscosité et de module complexes sont portées sur la figures 2. La hiérarchie entre les polystyrènes est la même, tant en viscosité qu'en élasticité. Le PS le moins visqueux étant le PS4801, le plus visqueux le PS1161. Le PS7240 présente, quant à lui, des propriétés proches du PS1161.



(a)

(b)

Fig. 2 : Viscosités (a) et modules complexes (b) des polymères utilisés.

Pour différents couples de polymères (A/B, B/C, D/D et A/A), nous avons fait varier les rapports de débit des deux machines ($Q_1/Q_2 = 0.13, 0.5, 1$ et 2), le débit total ($Q_T = 16.5, 26, 39, 50, 65$ et 90 kg/h), les températures d'entrée dans la filière (220 à 250 °C) et le réglage des lèvres du bloc répartiteur ($50/50$ et $80/20$).

5. LES RESULTATS

5.1 Validité et reproductibilité

Pour valider ce type d'essai, nous avons coextrudé, aux mêmes débits et températures, le même polyéthylène. Conformément à notre attente, on observe un écoulement sans enrobage, avec une interface restant stable, au niveau du plan de symétrie de la filière (Fig. 3a).

Nous avons effectué un test de reproductibilité sur deux essais espacés d'environ un an. On remarque que la différence sur le tracé d'enrobage est minimale, de l'ordre de 2 % (Fig. 3b), ce qui est tout à fait acceptable.

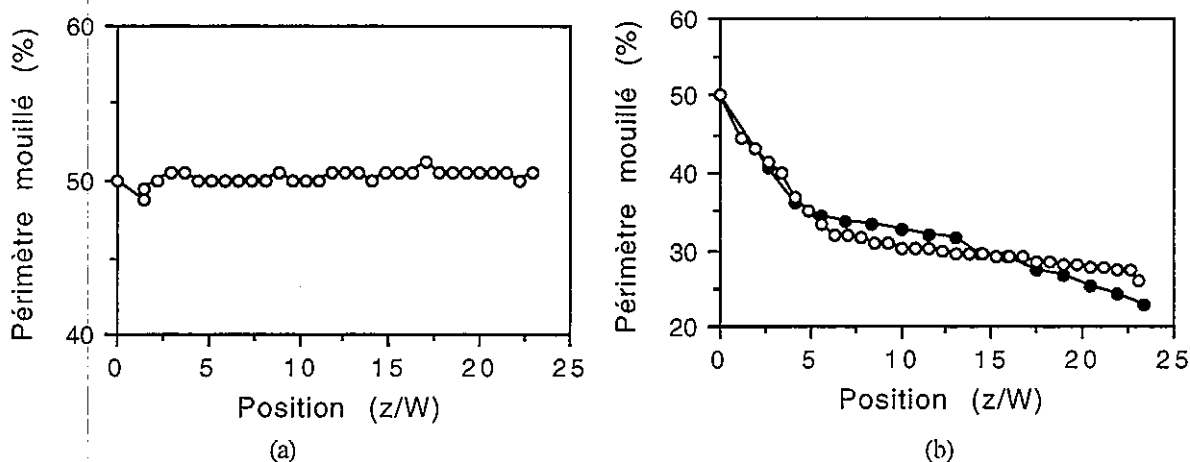


Fig. 3 : (a): test de reproductibilité (B/A, $Q_1/Q_2 = 0.5$, $Q_T = 50$ kg/h),
 (b): coextrusion du même polymère (D/D, $Q_1/Q_2 = 1$, $Q_T = 28$ kg/h)

5.2 Influence du couple de polymère

Les deux couples que nous comparons sont B/A, où les deux polystyrènes sont de comportements rhéologiques proches, et B/C, où le C est nettement plus fluide que le B. On observe, dans les deux cas, un enrobage total avant la sortie de la filière, ceci étant dû au fort débit du polymère fluide par rapport à l'autre (Fig. 4). Comme l'indique la littérature, plus la différence de viscosité est importante, plus l'enrobage est rapide, mais on se rend compte que même une faible différence de comportement rhéologique peut entraîner un enrobage non négligeable.

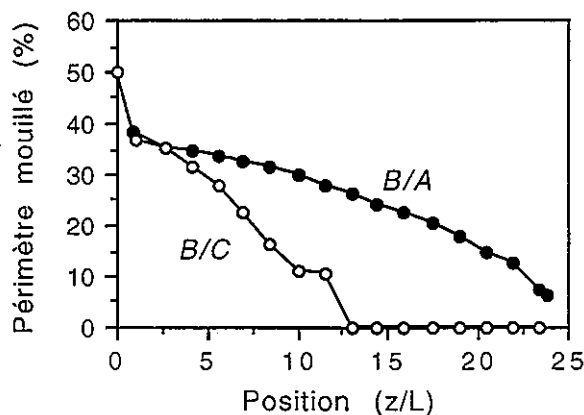


Fig. 4 : influence du couple de polymères ($Q_1/Q_2 = 0.13$, $Q_T = 90$ kg/h)

5.3 Influence de la température d'entrée

Pour cette étude, on coextrude le même polymère, en l'occurrence du PS7240, mais à deux températures différentes. Le polystyrène étant fortement thermodépendant, un enrobage est observé dès que l'écart de température est suffisant, ici pour $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Fig. 5). L'enrobage reste cependant modéré du fait de la diffusion thermique, qui fait que les deux produits tendent à atteindre un équilibre thermique à une température fixée par la régulation en paroi. Ce fait est confirmé par une observation des sections qui montre que, contrairement aux profils d'enrobage de deux fluides différents, le point d'interface le plus avancé n'est pas en paroi mais à l'intérieur de l'écoulement, là où la cinétique de diffusion thermique n'est pas encore influente.

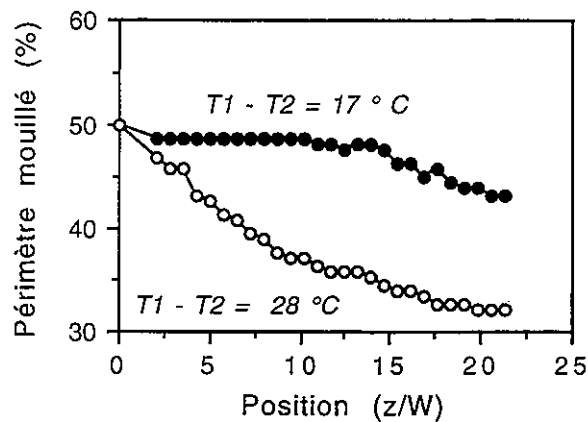


Fig. 5 : influence de la température d'entrée (A/A , $Q_1/Q_2 = 1$, $Q_T = 26\text{ kg/h}$)

5.4 Influence du débit total et du rapport des débits

Pour un même rapport de débits et des conditions de température proches, on étudie l'influence du débit total de l'écoulement. On se rend compte que ce paramètre n'influe que très peu sur l'évolution de l'enrobage (Fig. 6). Par contre, l'effet d'une variation du rapport de débits des deux polymères semble plus marqué. Au vu de la Figure 7, on remarque que le comportement n'est pas le même selon le couple de polymères utilisé. Pour les essais relatifs au couple B/A, pour lequel les deux polystyrènes sont de viscosités proches, on observe une influence plus forte du rapport des débits que pour le couple B/C, où le C est beaucoup plus fluide. On peut donc conclure que le rapport des débits n'a une grande influence que lorsque les produits sont de viscosités proches. Par exemple, le cas $Q_1/Q_2 = 1$ montre une première phase où il semblerait que l'enrobage ne soit pas amorcé ($L/D < 4$), alors qu'en fait il existe, mais est juste suffisant pour contrer la remontée "naturelle" de l'interface sous l'effet de la réorganisation du profil de vitesses. Dans l'essai similaire pour le deuxième couple, l'enrobage étant beaucoup plus important, cette phase de stagnation n'est pas observée.

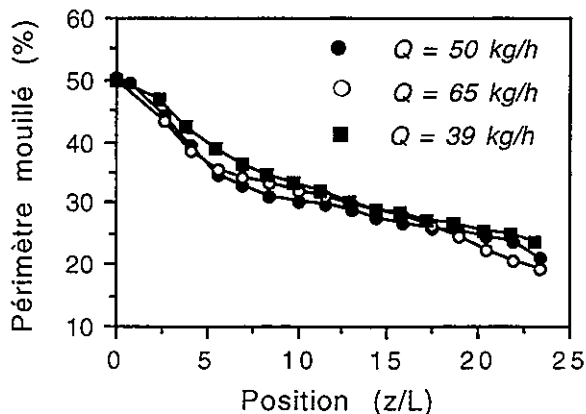


Fig. 6 : influence du débit total (B/A , $Q_1/Q_2 = 1$)

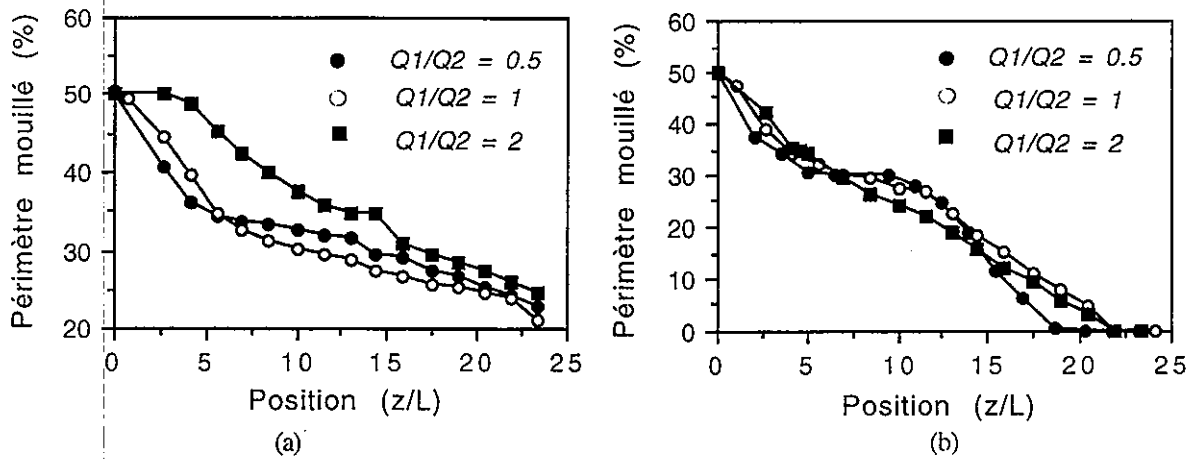


Fig. 7 : influence du rapport des débits: (a): B/A, (b): B/C, $Q_T = 50$ kg/h

5.6 Influence du coin de la filière

La géométrie de la filière est telle que la section a un rapport de forme de 2. Un coin de la section de la filière est donc placé à 33 %, au sens du tracé des courbes d'enrobage. Il est intéressant de noter que toutes les courbes représentées (Figs. 4, 6 et 7) montrent un ralentissement du processus d'enrobage à l'approche de cette valeur de 33 %. On explique facilement ce phénomène par l'idée que, au voisinage d'un coin de la filière, on se trouve dans une zone "morte" pour l'écoulement. En effet, puisqu'il n'y a vraisemblablement pas de glissement à la paroi, la vitesse tangentielle du fluide est nulle (l'enrobage s'effectuant par un mécanisme de mouillage-démouillage sous forme de rouleaux [4-6]), ce qui conduit, au voisinage du coin, à une vitesse quasiment nulle dans les deux directions, et donc à un mécanisme extrêmement lent.

5.7 Influence de la section d'entrée

Enfin, nous avons étudié l'influence de la répartition initiale des deux fluides. La figure 8 représente le résultat de deux essais, différant uniquement par la position des lamelles du bloc répartiteur. Dans un cas, elles imposent une répartition initiale de 50/50 tandis que pour l'autre les fluides sont initialement à 80/20, soit dans une disposition respectant le rapport des débits. On peut dire que la répartition à l'entrée n'a qu'une influence sur le début de l'écoulement ($L/D < 5$), qui correspond au réarrangement des vitesses après la jonction des flux.

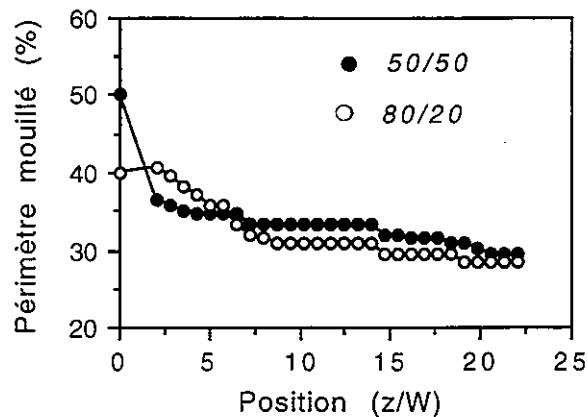


Fig. 8 : influence de la section d'entrée (B/A, $Q_1/Q_2 = 0.27$, $Q_T = 16.5$ kg/h)

6. CONCLUSION

Nous avons mis au point un montage modulaire permettant d'étudier les paramètres moteurs de l'enrobage de deux polymères fondus. A la vue des essais, on peut dire que l'enrobage existe dès qu'une différence de viscosité est relevée, qu'elle soit de nature thermique ou physique (deux polymères différents). On a pu voir que les débits ne jouaient qu'un rôle secondaire par rapport à la viscosité, tandis que la géométrie de la filière avait une importance, à courte distance pour la section d'entrée, mais en tant que facteur permettant de ralentir le processus d'enrobage en ce qui concerne les coins.

Cette étude fournit des éléments expérimentaux importants pour la modélisation du phénomène d'enrobage, qui permettra à terme une meilleure définition des outillages industriels de coextrusion.

7. REFERENCES

- [1] Southern J.H., Ballman R.L. (1979) Preferential wetting phenomenon in bicomponent polymer melt flow. *J. Appl. Polym. Sci.*, 24: 693-701
- [2] Han C.D. (1981) *Multiphase Flow in Polymer Processing*. Academic Press, New York
- [3] Teixeira-Pirès J. (1997) Etude expérimentale et numérique du phénomène d'enrobage en coextrusion. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris
- [4] Dussan E.B., Davis S.H. (1974) On the motion of a fluid-fluid interface along a solid surface. *J. Fluid Mech.* 1: 71-95
- [5] Dussan E.B. (1977) Immiscible liquid displacement in a capillary tube : the moving contact line. *AIChE J.*, 23: 131
- [6] Dussan E.B. (1979) On the spreading of liquids on solid surfaces : static and dynamic contact lines. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 11: 371-400

PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET COMPATIBILISATION REACTIVE DE MELANGES DE POLYMERES

M.MOAN, J.HUITRIC, P.MEDERIC

Laboratoire Mécanique et Matériaux, Université de Bretagne Occidentale

6 Av. Le Gorgeu 29285 Brest cedex

J.JARRIN

Institut Français du Pétrole

1 et 4 Av. du Bois-Préau 92506 Rueil-Malmaison

RESUME

Nous avons étudié l'influence de la concentration et de la masse moléculaire d'un compatibilisant réactif sur la morphologie et les propriétés rhéologiques d'un mélange contenant du polyamide dispersé sous forme nodulaire dans une matrice polyéthylène. Un mécanisme d'action du compatibilisant en termes d'aire interfaciale minimale par groupe anhydride maléique ayant réagi avec un groupe terminal amine du polyamide est décrit. La viscoélasticité linéaire met en évidence, en plus du processus de relaxation de forme (temps λ_d) observé même en absence de compatibilisant, un autre processus de relaxation dont le temps caractéristique $\lambda_{int.} > \lambda_d$ a été relié à la dynamique de l'interphase nodule-matrice. Le cisaillement permanent, aux faibles γ^* , met en évidence un comportement non observé jusqu'à présent : existence de deux plateaux de viscosité connectés par une portion de courbe assez raide, associée à un temps λ_1 , du même ordre de grandeur que $\lambda_{int.}$ Ce comportement est interprété en considérant que la réponse du système à très faible γ^* est dominée par la dynamique de l'interphase, tandis qu'à γ^* plus élevé le système se comporte comme une émulsion de particules en interactions hydrodynamiques.

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de la concentración y de la masa molecular de un compatibilizante reactivo sobre la morfología y las propiedades reológicas de una mezcla conteniendo poliamida dispersada bajo la forma nodular en una matriz de polietileno. El mecanismo de acción del compatibilizante en términos del área interfacial mínima por grupo de anhídrido maléico que reacciona con un grupo terminal amina de la poliamida es descrito. La viscosidad lineal pone en evidencia, además del proceso de relajación de forma (tiempo λ_d) observado en ausencia del compatibilizante, otro proceso de relajación que proporciona el tiempo característico $\lambda_{int.} > \lambda_d$ fué relacionado a la dinámica de la interface nodulo-matriz. La cizalla permanente, a bajas γ^* , pone en evidencia un comportamiento que no ha sido observado hasta el presente : la existencia de dos *plateaux* de viscosidad conectados por una porción de la curva con una pendiente muy pronunciada asociada a un tiempo λ_1 , del mismo orden de tamaño que $\lambda_{int.}$ Este comportamiento es interpretado teniendo en cuenta que la respuesta del sistema a muy bajas γ^* esta dominado por la dinámica de la interface, mientras que a γ^* mas elevada, el sistema se comporta como una emulsión de partículas con interacciones hidrodinámicas.

1. INTRODUCTION

L'élaboration, à partir de mélanges de polymères immiscibles, de matériaux possédant des propriétés finales spécifiques, nécessite souvent l'adjonction d'un autre composant dont le rôle est de faciliter la dispersion en réduisant la tension interfaciale, de stabiliser la morphologie et d'améliorer l'adhésion entre les phases^[1,2]. Cette compatibilisation se fait généralement en introduisant une faible quantité d'un copolymère dibloc préformé A-B dans un mélange de deux homopolymères immiscibles A et B. Dans cette compatibilisation physique, le copolymère est localisé préférentiellement à l'interface et joue donc le rôle d'un émulsifiant. Une autre stratégie, moins coûteuse, consiste à former *in-situ* le copolymère dibloc ou gréffé durant l'opération de mélange, par exemple en extrudeuse. Cette compatibilisation réactive ou chimique correspond donc à une réaction chimique entre deux polymères fonctionnalisés ou plus.

Au cours de la dernière décennie, plusieurs études ont montré l'influence de l'addition d'un copolymère sur les propriétés rhéologiques et plus particulièrement sur la dépendance en fréquence des propriétés viscoélastiques linéaires^[3-5]. Par contre, dans le cas de la compatibilisation réactive, la plupart des études sont consacrées à la mesure de propriétés mécaniques finales en relation avec l'adhésion interfaciale et il ne semble pas y avoir à ce jour d'étude détaillée des propriétés rhéologiques à l'état fondu de mélanges ainsi compatibilisés^[6,7]. Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de l'addition de faibles quantités d'un compatibilisant réactif sur les propriétés rhéologiques d'un mélange polyéthylène (PE) et de polyamide (PA) à l'état fondu et ceci en relation avec l'évolution de la morphologie nodulaire de la phase dispersée (PA). Le compatibilisant est un terpolymère statistique dont le groupe anhydride maléique (AM) est connu pour réagir facilement avec un groupe terminal amine du polyamide. Pour une concentration donnée de la phase dispersée (PA) les principaux paramètres examinés sont la quantité de compatibilisant et sa masse moléculaire. Le but de ce travail est d'obtenir un ensemble de données rhéologiques à partir de tests en cisaillement permanent à faibles taux de déformation et en cisaillement oscillatoire. Par la suite, les relations entre les temps caractéristiques révélés par ces expériences et la microstructure des mélanges sont également considérées et une possible interprétation phénoménologique est proposée.

2. MATERIAUX ET METHODE

Les mélanges sont préparés à partir de deux polymères commerciaux, un polyéthylène linéaire basse densité (Flexirène FG20) et un polyamide 12, fournis respectivement par Enichem et Elf Atochem. Ces deux polymères ont approximativement la même viscosité newtonienne (rapport PA/PE=1,06), mais montrent une élasticité différente en terme de première différence des contraintes normales (rapport PA/PE=2,5). Le troisième composant correspond à des terpolymères statistiques notés C1 à C4 et choisis dans la gamme LOTADER d'Elf Atochem de telle façon que la composition en pourcentage molaire soit identique quelle que soit la masse moléculaire, i.e., approximativement, 1,5% d'anhydride maléique (AM), 9% d'ester acrylique et 89,5% d'éthylène. Par conséquent, le nombre moyen N_c de groupes AM est directement proportionnel à la masse moléculaire. A titre indicatif et en se basant sur la masse moléculaire moyenne en poids, N_c est égal à 4,4 pour l'échantillon de plus faible masse moléculaire et 15,7 pour la masse la plus élevée. Par ailleurs, compte-tenu du taux élevé d'éthylène, ce terpolymère s'avère relativement miscible avec la matrice polyéthylène. Un résumé des caractéristiques des matériaux utilisés est donné dans le tableau 1. Les mélanges ont été réalisés à l'aide d'un mélangeur interne à une vitesse de 32 rpm et à une température de 195 °C. La morphologie des mélanges a été étudiée par microscopie électronique à balayage sur des échantillons cryofracturés.

Tableau I. Caractéristiques des Polymères

	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	η_0 (Pas) à 195°C
PE	140.000	37.000	10.750
PA	48.800	25.500	11.400
C1	28.950	9.700	1.350
C2	50.000	13.300	non-mesuré
C3	79.500	15.050	-
C4	103.300	21.100	-

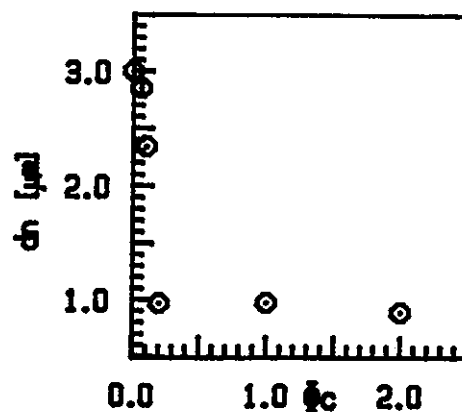


Figure 1

L'ensemble des mesures rhéologiques ont été réalisées à l'aide du Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II) avec une géométrie plan-plan (entrefer 2mm, diamètre 25 mm) à la température de 195°C et sous atmosphère d'azote. En cisaillement simple, l'état permanent correspondant à un taux de cisaillement donné $\dot{\gamma}^*$ a toujours été obtenu à partir d'une expérience en transitoire. Ces expériences ont montré qu'aux plus faibles $\dot{\gamma}^*$ ($\sim 10^{-2}$ s) les temps d'établissement d'un régime permanent sont relativement longs, de l'ordre de 1000 s. Il est donc nécessaire de changer l'échantillon pour chaque expérience en transitoire, afin d'éviter une modification et (ou) une dégradation significative de celui-ci sur la durée d'une expérience. Cette façon de procéder a permis d'obtenir, aux plus faibles $\dot{\gamma}^*$ utilisés, des résultats reproductibles. Les expériences en cisaillement oscillatoire ont toutes été réalisées à une déformation égale à 0,04, valeur inférieure à la limite du domaine de viscoélasticité linéaire des différents mélanges. Compte-tenu de la finalité de notre étude, à savoir la mise en évidence de temps caractéristiques, nous avons vérifié que cette limite ne dépendait pas de la fréquence imposée. De plus, comme pour les essais en cisaillement permanent, les mesures aux plus faibles fréquences ont été obtenues de façon indépendante en changeant l'échantillon à chaque fréquence utilisée.

3. MORPHOLOGIE

La figure 1 montre, à titre d'exemple, la variation du diamètre moyen en nombre d_n de la phase dispersée ($\phi_d=30\%$) avec la quantité ϕ_c (% en poids) de terpolymère ajoutée au mélange. Après une décroissance initiale rapide, la taille de la phase dispersée atteint une valeur limite pour une concentration en compatibilisant relativement faible, ϕ_c^* ($\phi_c^* \sim 0,3\%$, pour C4). Par rapport au même mélange non compatibilisé, la taille limite et la polydispersité d_n/d_v (d_v , diamètre moyen en volume) sont fortement réduites : d_n décroît de 3 à 0.89 μm et d_n/d_v de 1,3 à 1,07, pour C4. Cette diminution de taille est certainement due à la présence, à l'interface, du copolymère greffé qui peut d'une part réduire la tension interfaciale entre les deux polymères immiscibles et d'autre part diminuer fortement la coalescence, compte-tenu de la concentration élevée de la phase dispersée. Par ailleurs, la taille limite semble légèrement influencée par la masse moléculaire $M_{w,c}$ du compatibilisant : d_n passe de 1,07 à 0,89 μm quand on passe de C1 à C4, pour $\phi_c=2\%$.

Le type de variation, montrée sur la figure 1, a été observé pour des mélanges compatibilisés avec des copolymères diblocs^[8]. En particulier, la concentration ϕ_c^* est généralement reliée à la quantité de compatibilisant nécessaire pour saturer l'interface et correspond donc à une valeur minimale Σ_{cmc} de l'aire interfaciale par copolymère Σ , pour une particule saturée. Au-

delà de ϕ_c^* , le copolymère ne peut plus s'accumuler à l'interface et il y a apparition de micelles^[9].

Dans le cas de la compatibilisation réactive, nous pensons que la concentration ϕ_c^* est également reliée à une saturation de l'interface correspondant ici à une valeur minimale de l'aire interfaciale par site (groupe AM) du terpolymère ayant réagi avec le PA. Cette valeur minimale Σ_{\min} peut être obtenue, en supposant que jusqu'à $\phi_c \sim \phi_c^*$, tous les sites d'une chaîne ont réagi; soit dans notre cas $\Sigma_{\min} \sim 11 \text{ nm}^2$, une valeur qui ne paraît pas déraisonnable^[5]. On peut donc concevoir que l'addition de compatibilisant au-delà de ϕ_c^* se traduise, tout en restant à $\Sigma = \Sigma_{\min}$, par une augmentation du nombre des chaînes présentes à l'interface, allant de pair avec une diminution du nombre de sites par chaîne ayant donné lieu à une réaction et avec une conformation de plus en plus étirée des chaînes. Ce processus peut se poursuivre jusqu'à une concentration $\phi_c \sim \phi_c^{**}$, obtenue en supposant qu'un seul site par chaîne a réagi, soit $\phi_c^{**} \sim 4\%$ pour le compatibilisant C4.

Il résulte de cette analyse qualitative, qu'en relation avec la densité de chaînes à l'interface et leur degré d'extension à l'intérieur de la matrice, les caractéristiques de l'interphase (épaisseur, état d'enchevêtrement) qui se crée entre phase dispersée et matrice doivent dépendre à la fois de ϕ_c et de $M_{w,c}$.

4. RHEOLOGIE

Nous avons montré précédemment^[10], qu'en présence d'une phase dispersée nodulaire, ces mélanges non compatibilisés présentent i) un plateau newtonien très bien défini aux faibles taux de cisaillement, dont la valeur est en bon accord avec les prédictions des modèles d'émulsion (Olroyd, Palierno) ii) une augmentation de l'élasticité aux faibles fréquences, correspondant à un processus additionnel de relaxation de forme des nodules; la confrontation avec un modèle simplifié de Palierno^[11,12] conduit à un temps de relaxation de forme $\lambda_d \sim 5 \text{ s}$ et à une valeur $\alpha \sim 12 \text{ mN/m}$ de la tension interfaciale. Par contre, les propriétés rhéologiques précédentes sont profondément modifiées par l'addition de quantités de compatibilisant $\phi_c \geq \phi_c^*$, i.e., dans le domaine de concentration où d'une part la taille du nodule est pratiquement constante pour un compatibilisant donné et d'autre part toutes les chaînes de compatibilisant sont localisées à l'interface.

viscoélasticité linéaire

Les figures 2 et 3 montrent, pour les mélanges compatibilisés, la variation du module de conservation G' avec la fréquence. Le comportement est différent de celui observé en absence de compatibilisant: une plus grande élasticité est observée aux plus faibles fréquences et le niveau d'élasticité augmente avec la concentration en compatibilisant et avec la masse moléculaire. L'allure des courbes suggèrent, par comparaison avec celle observée en l'absence de compatibilisant, qu'en plus du processus de relaxation de forme (λ_d) un deuxième processus de relaxation apparaît pour des temps plus grands que λ_d . Par ailleurs, le module de perte G'' n'est pratiquement pas affecté par la compatibilisation. Pour quantifier ce comportement, nous avons calculé les spectres $H(\lambda)$ des temps de relaxation de ces systèmes dont les maxima éventuels peuvent être reliés à des temps de relaxation. A titre d'exemple nous ne présentons ici que les résultats de cette procédure appliquée aux données de la figure 2 ($M_{w,c}$ fixé, ϕ_c variable): un premier temps est observé quelle que soit ϕ_c et sa valeur est constante avec ϕ_c ; un deuxième temps, supérieur au précédent et appelé λ_{int} , n'apparaît clairement que pour $\phi_c \geq 1\%$. De plus, λ_{int} et la hauteur du pic H_{int} qui lui est associée

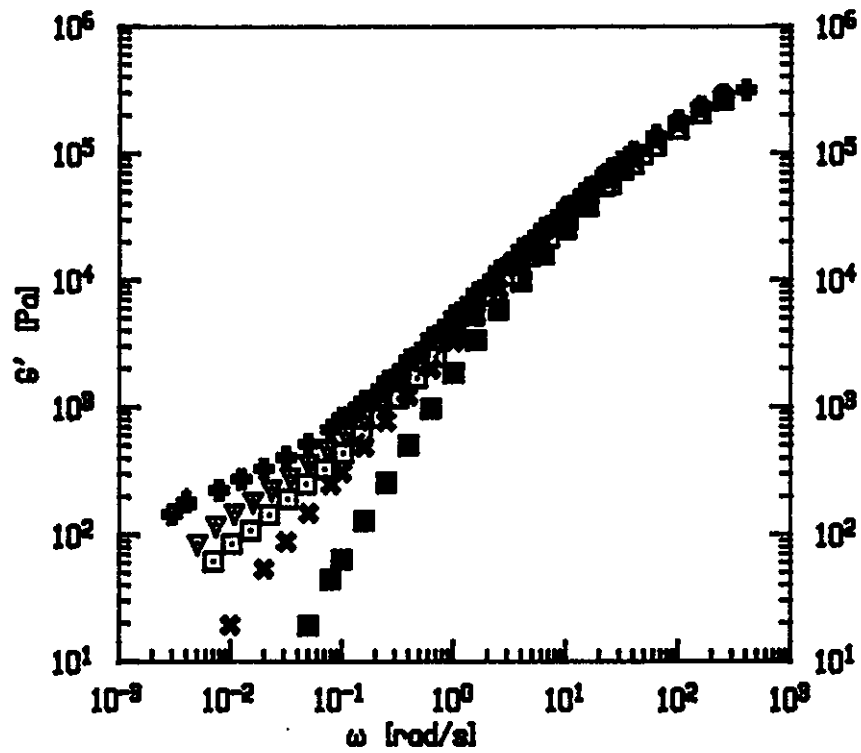


Figure 2 Variation du module de conservation avec la pulsation. $\phi_d=30\%$. C4.
 (X) $\phi_c=0,2$; (□) 1 ; (▽) 2 ; (+) 4% ; (■) PE

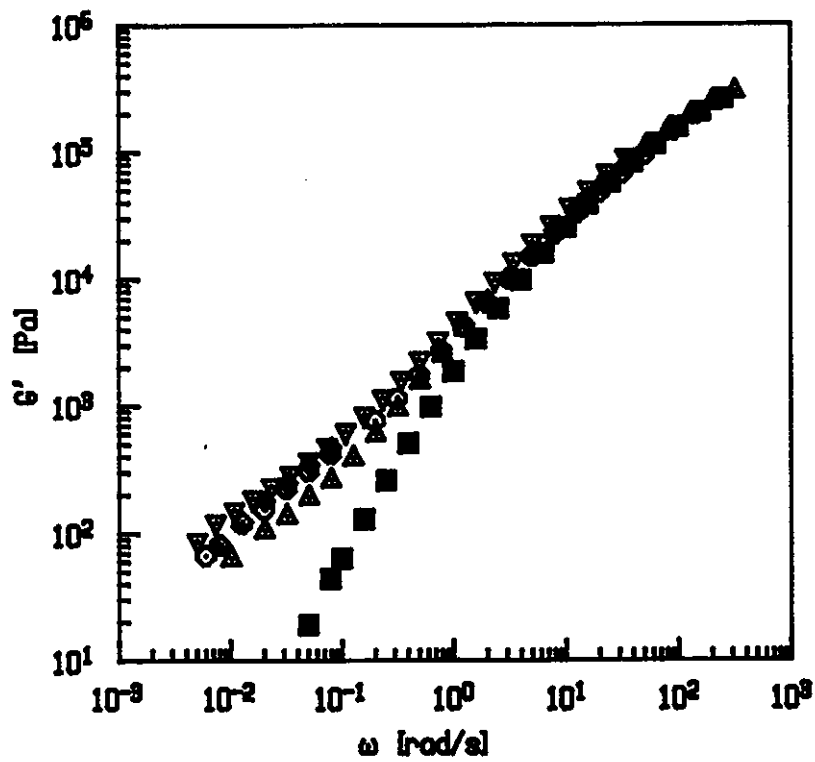


Figure 3 Variation du module de conservation avec la pulsation. $\phi_d=30\%$; $\phi_c=2\%$.
 (△) C1 ; (◇) C2 ; (○) C3 ; (▽) C4 ; (■) PE.

augmentent avec ϕ_c . Il faut noter que l'exploitation des données de la figure 3 met également en évidence une augmentation de $\lambda_{int.}$ avec $M_{w,c}$.

La comparaison avec le spectre du même mélange non compatibilisé conduit à associer le temps le plus court λ_d au processus de relaxation de forme et le temps le plus long $\lambda_{int.}$, de l'ordre de 10^2 s, à la dynamique de l'interphase nodule-matrice.

La valeur observée $\lambda_d=10$ s est bien plus importante que celle obtenue en l'absence de compatibilisant ($\lambda_d=5$ s).

Comme indiqué en conclusion de l'analyse morphologique, l'interphase est constituée pour partie par les chaînes de compatibilisant localisées à l'interface et le temps $\lambda_{int.}$ devrait donc être le temps de désengagement de ces dernières. Or le processus de reptation des chaînes de compatibilisant est retardée par leurs liaisons irréversibles avec les chaînes de la phase dispersée ; cela doit donc se traduire par une augmentation significative de leur temps de relaxation par rapport à celui de chaînes libres de masse comparable.

Dans le cas de mélanges compatibilisés par des copolymères diblocs, Riemann et al. [5] ont récemment mis en évidence, en plus du temps de relaxation de forme, un autre temps de relaxation plus long qu'ils ont associés, dans le cadre du modèle de Palierne, à un module de cisaillement interfacial. Cependant, au-delà de cette similitude, certains résultats en désaccord avec les nôtres doivent être mentionnés, en particulier la diminution de ce temps de relaxation et la constance de la viscosité lorsque la quantité de comptibilisant augmente.

viscosité en cisaillement permanent

La mesure de la viscosité en cisaillement permanent met en évidence un comportement non observé jusqu'à présent pour ce type de système. Comme le montrent les figures 4 et 5, les courbes de viscosité peuvent être décomposées en trois régions :

(I) un plateau $\eta_{0,1}$ aux plus faibles taux de cisaillement, $\dot{\gamma}^* < 1/\lambda_1$,

(II) une région de rhéofluidisance relativement étroite,

(III) un quasi-plateau $\eta_{0,2}$ dont la limite supérieure $\dot{\gamma}^* \sim 1/\lambda_2$ correspond au taux de cisaillement au-dessus duquel le système devient de nouveau rhéofluidisant (région IV, non présentée ici).

Il faut noter également que ce comportement est réversible. L'ensemble des résultats montrent qu'à ϕ_d constant, $\eta_{0,2}$ ne varie pratiquement pas avec ϕ_c , mais augmente légèrement avec $M_{w,c}$, alors que la différence $\Delta\eta_0 = \eta_{0,1} - \eta_{0,2}$ entre les deux plateaux augmente nettement avec ϕ_c et $M_{w,c}$. L'ordre de grandeur de λ_1 est 10^2 s, mais sa variation avec ϕ_c ou $M_{w,c}$ n'est pas facile à quantifier compte-tenu de l'allure des courbes de viscosité.

La combinaison des observations morphologiques et des données rhéologiques, dont seulement quelques-unes ont été présentées ci-dessus, nous conduit à interpréter le comportement en cisaillement permanent comme résultant de la superposition de deux contributions caractérisées par des échelles de temps suffisamment différentes, λ_1 et λ_2 , avec $\lambda_1 > \lambda_2$.

Le temps caractéristique λ_1 est du même ordre de grandeur que $\lambda_{int.}$ et on peut penser que la première contribution (région I) correspond à la dynamique de l'interphase nodule-matrice. En effet l'apparition de ce processus de relaxation devrait se manifester par une augmentation de viscosité pour des taux de cisaillement $\dot{\gamma}^* \leq 1/\lambda_{int.}$. Cette augmentation estimée à partir du spectre $H(\lambda)$, pour différentes valeurs de ϕ_c , semble cohérente avec l'accroissement $\Delta\eta_0$ observé en cisaillement permanent.

Par ailleurs, à $\phi_c=2\%$, on observe une variation significative de l'accroissement de viscosité avec la masse moléculaire du compatibilisant, i.e., $\Delta\eta_0 \propto M_{w,c}^{0,45}$.

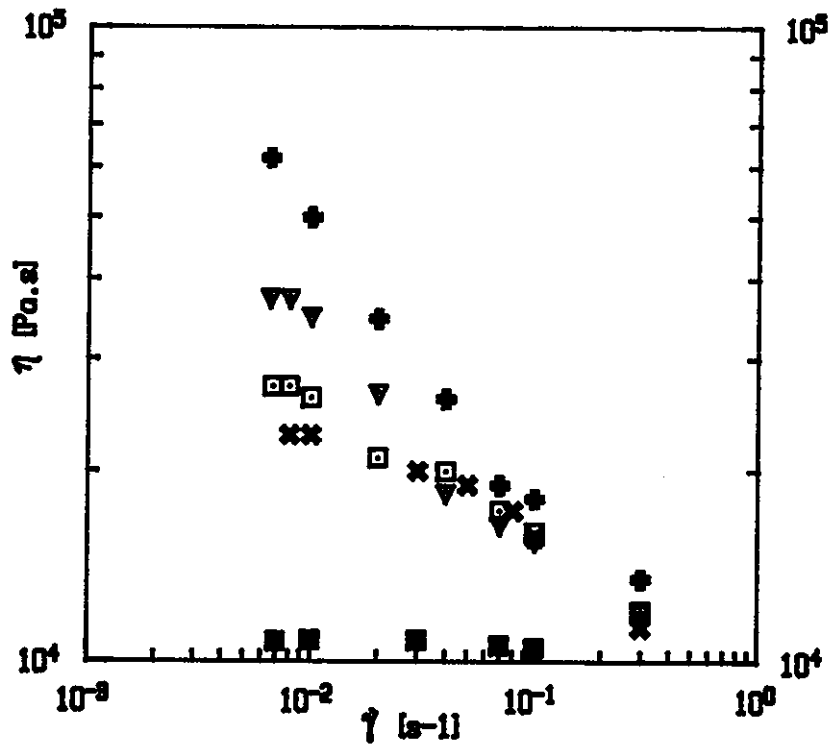


Figure 4 Variation de la viscosité avec le taux de cisaillement. $\phi_d=30\%$. C4.
 (x) $\phi_c=0,2$; (□) 1 ; (▽) 2 ; (+) 4% ; (■) PE.

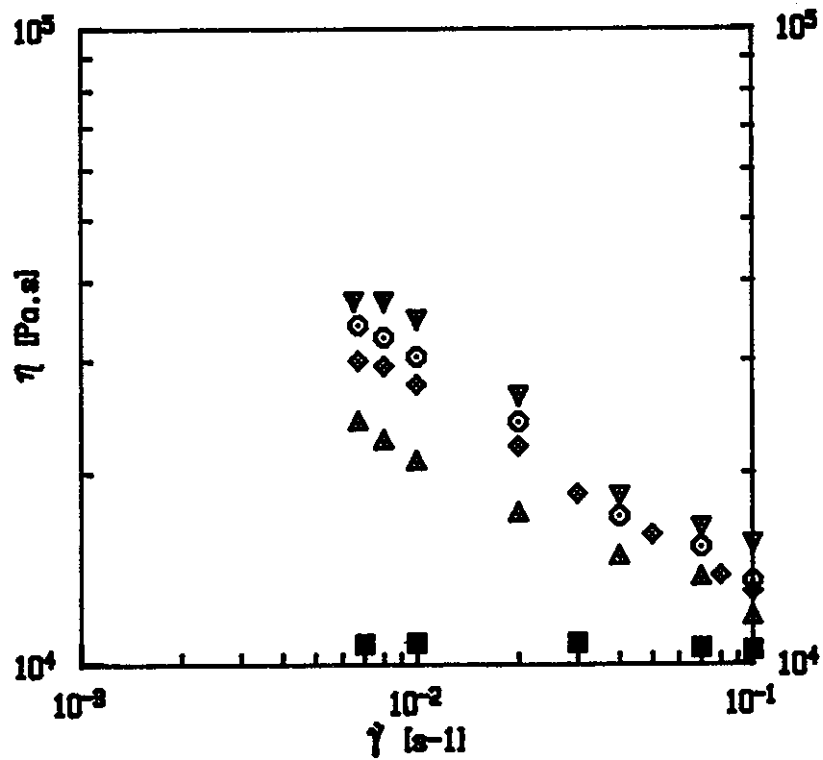


Figure 5 Variation de la viscosité avec le taux de cisaillement. $\phi_d=30\%$; $\phi_c=2\%$.
 (△) C1 ; (◇) C2 ; (○) C3 ; (▽) C4 ; (■) PE.

La comparaison avec les courbes de viscosité des mélanges non compatibilisés suggère que la deuxième contribution (région III) correspond au comportement newtonien d'une émulsion de particules essentiellement en interactions hydrodynamiques, comme c'est le cas en absence de compatibilisant^[10]. Si cette hypothèse est vérifiée, l'influence du compatibilisant sur la viscosité, ne doit jouer, à ϕ_d fixé, qu'en termes de taille d_n des particules, la viscosité étant alors déterminée par la distance moyenne entre particules qui est proportionnelle à d_n . C'est effectivement ce que nous observons à $\phi_c=2\%$: $\eta_{0,2} \propto d_n^{-1}$ lorsque la masse moléculaire varie. Par contre, à $M_{w,c}$ fixé, la taille ne varie pratiquement pas avec ϕ_c et $\eta_{0,2} \sim \text{cste}$.

CONCLUSION

L'étude expérimentale des propriétés viscoélastiques de mélanges de polymères immiscibles sous forme nodulaire montre que l'addition d'un compatibilisant réactif provoque l'apparition, en plus du processus de relaxation de forme du nodule, d'un autre processus de relaxation. Ce dernier dont le temps de relaxation est plus long que celui de la relaxation de forme, est associé à la dynamique de l'interphase nodule-matrice constituée par les chaînes de compatibilisant qui pénètrent plus ou moins profondément dans la matrice selon leur densité et leur conformation à l'interface. Ce processus additionnel se reflète également en cisaillement permanent, plus particulièrement à travers un accroissement de viscosité inhabituel, observé aux très faibles taux de cisaillement.

5. REFERENCES

- [1] Paul D.R, Newman S(1976) Polymer Blends. Academic Press ; Vols.1 et 2.
- [2] Utracki L.A(1990) Polymer Alloys and Blends. Oxford University Press, New York.
- [3] Brahimi A, Ait-Kadi A, Ajji A, Jérôme R, Fayt R(1991) Rheological properties of copolymer modified polyethylene/polystyrene blends. Rheol. Acta 35 : 1069-1091.
- [4] Germain Y, Ernst B, Genelot O, Dhamani L(1994) Rheological and morphological analysis of compatibilized polypropylene/polyamide blends. Rheol Acta 38 : 681-697.
- [5] Riemann R.E, Cantow J, Friedrich Chr(1997) Interpretation of a New Interface-Governed Relaxation Process in Compatibilized Polymer blends. Macromolecules 30 : 5476-5484.
- [6] Legros A, Carreau P.J, Favis B.D, Michel A(1994) Reactive compatibilisation of polyester/vinyl acetate copolymer blends : rheological, morphological and mechanical properties. POLYMER 35 : 758-763.
- [7] Lee Y, Char K(1994) Enhancement of Interfacial Adhesion between Amorphous Polyamide and Polystyrene by *in-Situ* Copolymer Formation at the Interface. Macromolecules 27 : 2603-2606.
- [8] Fayt R, Jérôme R, Teyssie Ph(1986) Molecular Design of Multicomponent Polymer Systems. XII. Direct Observation of a Block Copolymer in Low-Density polyethylene-Polystyrene Blends. J. Polym. Sci. Lett. Ed. 24 : 25-28.
- [9] Leibler L(1988) Emulsifying Effects of Blocks Copolymers in Incompatible Polymer Blends. Makromol. Chemie. Macromol. Symp. 16 : 1-17.
- [10] Huitric J, Mederic P, Moan M, Jarrin J(1998) Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. POLYMER 39 : 4849-4856.
- [11] Paliarne J.F(1990) Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. Rheol Acta 29 : 204-214.
- [12] Graebbling D, Muller R, Paliarne J.F(1993) Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion of Viscoelastic Liquids. Macromolecules 26 : 320-329.

MODELISATION DU COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DES POLYOLEFINES EN COURS DE CRISTALLISATION A L'AIDE DE MODELES DE POLYMERES CHARGES

K. BOUTATAR, C. CARROT, J. GUILLET*

Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, Université Jean Monnet, 23, Rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint Etienne Cedex 2, France.

RESUME

La cristallisation isotherme à partir de l'état fondu de deux polyoléfines, le polyéthylène haute densité et le polypropène, a été suivie par microcalorimétrie différentielle, microscopie en lumière polarisée et viscoélasticimétrie dynamique. Il est montré que les théories de percolation et de gélification sont bien adaptées pour décrire les comportements rhéologiques de ces systèmes qui sont assimilés à des polymères chargés.

SUMMARY

The isothermal crystallization from the melt of two polyolefines, a high density polyethylene and a polypropylene, has been studied with differential scanning calorimetry, polarized light microscopy and dynamic viscoelasticimetry. Gelation and percolation theories are shown to be suitable for the description of the rheological behavior of such systems which look like filled polymers.

1. INTRODUCTION

Les propriétés viscoélastiques des polymères amorphes et semi-cristallins ont fait l'objet de nombreux travaux, mais les études concernant les états intermédiaires sont beaucoup plus rares. En fait, un polymère cristallisant à partir de l'état fondu est un cas intéressant de modèle biphasique où les entités solides, cristallites ou sphérolites, sont dispersées dans une phase liquide, avec une compatibilité quasi parfaite à l'interface. Par ailleurs, la rhéométrie peut s'avérer être un outil complémentaire pour étudier les cinétiques de cristallisation, principalement lorsque les flux thermiques sont trop faibles pour être détectés avec précision. D'après l'analyse de la bibliographie (1,2), les tentatives de détermination de la fraction transformée à partir de mesures viscoélastiques ne repose en général sur aucun support théorique.

De façon à améliorer la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu et ainsi à obtenir une relation entre la morphologie, la fraction transformée et les propriétés viscoélastiques, le comportement rhéologique lors de la cristallisation isotherme de deux polyoléfines a été examiné en parallèle avec des observations en microscopie en lumière polarisée et des études par microcalorimétrie différentielle. L'objectif est double; d'une part, il s'agit de proposer un

modèle permettant de déduire la fraction cristallisée à partir des paramètres viscoélastiques, d'autre part, c'est une première approche dans l'établissement d'équations permettant de décrire l'évolution de la rhéologie des polymères semi-cristallins pendant leur refroidissement à partir de l'état fondu. Le choix d'un polypropène non nucléé (Shell HY6100) et d'un polyéthylène nucléé (Atochem 2040MN55) est argumenté par la différence de leurs morphologies à l'état solide et par la différence de leurs comportements dans les premiers instants de la cristallisation. Le polypropène cristallise lentement en sphérolites isolées et bien définies, ce qui lui confère un comportement de suspension au début de la cristallisation alors que le polyéthylène cristallise instantanément en sphérolites de petite taille, ce qui lui confère plutôt un comportement de colloïde. Ces différences sont mises à profit pour la compréhension des liens existants entre la morphologie et le comportement viscoélastique pendant le processus de cristallisation.

2. RESULTATS

2.1. Rhéométrie en régime oscillatoire

Le comportement viscoélastique des échantillons a été examiné à l'aide d'un système Rheometrics RDA700 en régime dynamique avec une amplitude de déformation la plus faible possible de façon à éviter de perturber la cristallisation. D'autre part, les variations dimensionnelles de l'échantillon consécutives à la cristallisation, ont été compensées en ajustant continuellement l'entrefer de la cellule plan-plan de façon à garder une tension normale constante.

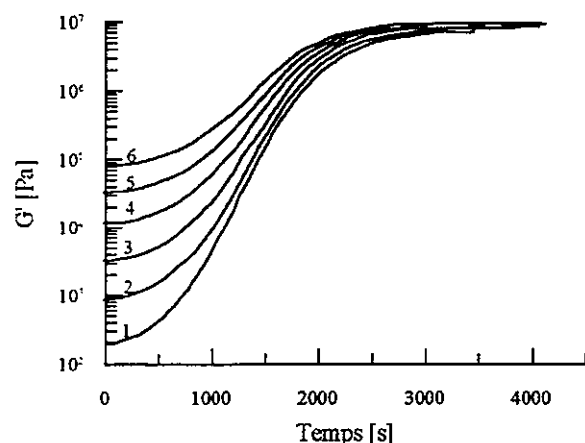


Figure 1a. Variation du module de conservation pendant la cristallisation isotherme du PE-C à 126,2°C.

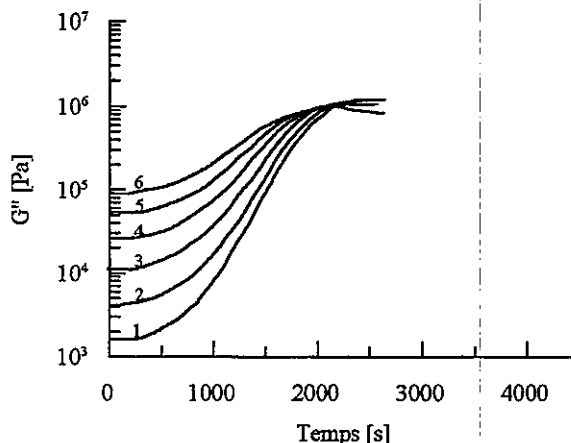


Figure 1b. Variation du module de perte pendant la cristallisation isotherme du PE-C à 126,2°C.

Afin d'effacer l'histoire morphologique des échantillons, ils ont été préalablement portés pendant 5 minutes au dessus de leur température de fusion à l'équilibre thermodynamique (160°C pour le PEhd et 210°C pour le PP). La température a été ensuite diminuée le plus rapidement possible à la température de cristallisation choisie, soit 135°C pour le PP et 126,2°C pour le PE). Les variations des modules de perte et de conservation du PE pendant la cristallisation isotherme sont données à titre d'exemple sur les figures 1a et 1b pour différentes pulsations de fréquence ($0,3162 < \omega < 100$ rad/sec). La sensibilité de ces paramètres viscoélastiques à la transformation physique des matériaux est très nette.

2.2. Microcalorimétrie différentielle (DSC)

Les thermogrammes ont été obtenus à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer DSC7. Le cycle thermique subi par les échantillons dans la cellule du rhéomètre a été soigneusement reproduit. La fraction transformée $\alpha(t)$ est calculée par intégration du thermogramme de cristallisation.

2.3. Microscopie en lumière polarisée (MLP)

La cristallisation a été observée à l'aide d'un microscope Leica équipé d'une platine chauffante Mettler. Là aussi, le même cycle thermique a été imposé aux échantillons.

Dans le cas du polypropène (non nucléé), les sites de nucléation apparaissent aléatoirement et simultanément donnant naissance à des sphérolites bien définies (figure 2a). Le PEhd quant à lui, présente un comportement complètement différent, dans la mesure où tout l'espace est instantanément occupé par un grand nombre de nucléi, ce qui fait que les sphérolites atteignent immédiatement leur taille définitive (figure 2b). Cependant les résultats de DSC prouvent qu'à ce stade, la cristallisation se poursuit à l'intérieur des sphérolites avec probablement une augmentation de l'épaisseur des lamelles cristallines. Dans la perspective de l'étude de leur comportement rhéologique, ces deux systèmes, de morphologies très différentes, peuvent être considérés comme des modèles de polymères chargés:

-le polypropène ressemble à une suspension de particules sphériques solides dans une matrice liquide,

-le polyéthylène apparaît plus comme un colloïde de petites particules dispersées dans une matrice liquide.

Ainsi, nous pouvons assigner la notion de fraction volumique de charge aux sphérolites pour le PP (PP-S pour suspension) et aux cristallites pour le PEhd (PE-C pour colloïde).

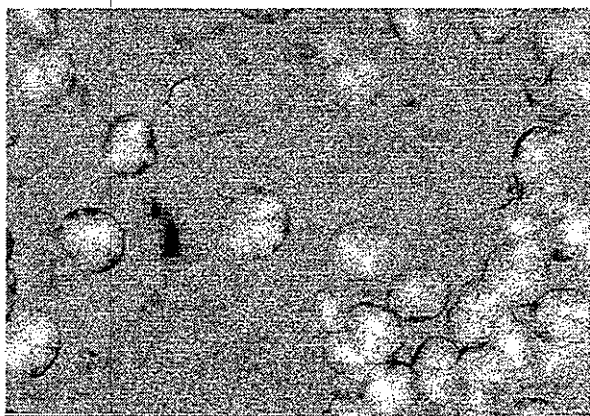


Figure 2a. Photographie en MLP du PP-S cristallisé à 135°C à partir de l'état fondu à $t = 18$ min. Largeur de la photo 50 μm .

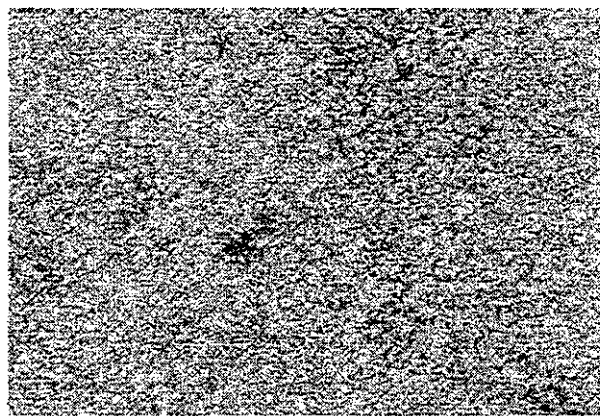


Figure 2b. Photographie en MLP du PE-C cristallisé à 126,2°C à partir de l'état fondu aux premiers instants de la cristallisation (largeur = 50 μm).

2.4. Relation entre la fraction transformée $\alpha(t)$ et la fraction volumique de charge $\phi(t)$.

Les résultats obtenus par DSC et MLP suggèrent, pour le PP-S, que la fraction transformée est une indication directe de la fraction volumique de sphérolites $\phi_s(t)$:

$$\phi_s(t) = \alpha(t) = \phi(t) \quad (1)$$

Dans le cas du PE-C, pour un temps donné, le taux de cristallinité à l'intérieur d'un sphérolite est supposé identique au taux de cristallinité global de l'échantillon soit $\phi_c(t)$ qui est la fraction volumique de cristallites dans un sphérolite. De ce fait :

$$\alpha(t) = \frac{\chi(t)}{\chi_\infty} = \frac{\phi_c(t)}{\phi_{c\infty}} = \frac{\phi(t)}{\phi_{c\infty}} \quad (2)$$

$\chi_\infty = \phi_{c\infty}$ étant le taux de cristallinité final, évalué à 84% par des mesures de densité.

2.5. Résultats expérimentaux

En combinant les résultats obtenus par DSC et rhéométrie dynamique, il est possible de tracer les figures 3 et 4 qui représentent respectivement l'évolution des paramètres viscosité dynamique η' et module de conservation G' avec la fréquence ω pour différents taux de transformation (ou fraction volumique de charge). L'effet du taux de charge est très marqué à basse fréquence. Pour le PE-C, l'augmentation de la viscosité est très importante dès les premiers instants de la cristallisation alors que pour le PP-S, cet effet semble n'apparaître qu'aux taux de transformation plus élevés. Ces remarques sont confirmées par l'évolution des modules où la présence d'un seuil d'écoulement se manifeste immédiatement pour le système colloïde PE-C et un peu plus tard pour le système suspension PP-S.

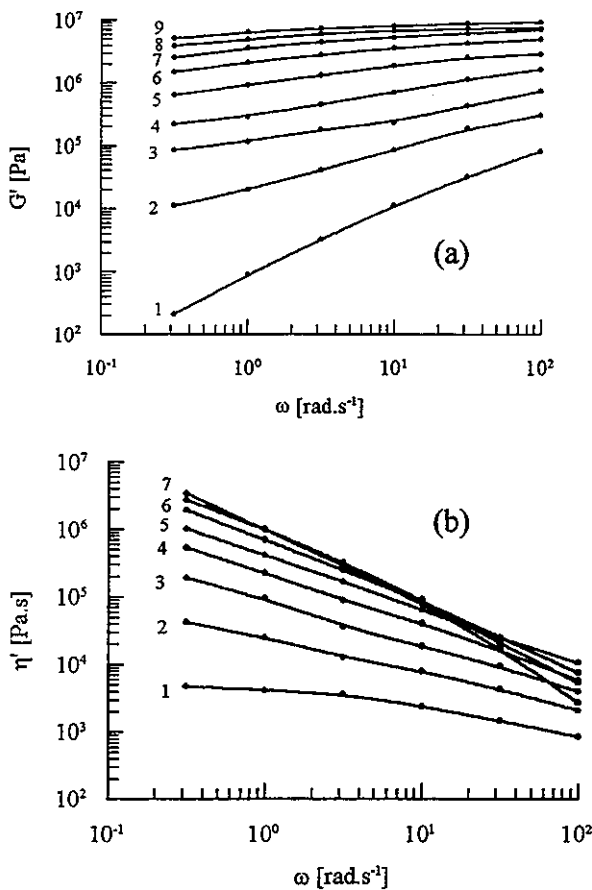


Figure 3. (a) Variation du module de conservation du PE-C avec la fréquence. (b) Variation de la viscosité avec la fréquence. Fraction volumique : (1) $\phi = 0$; (2) $\phi = 0,084$; (3) $\phi = 0,168$; (4) $\phi = 0,252$; (5) $\phi = 0,336$; (6) $\phi = 0,420$;

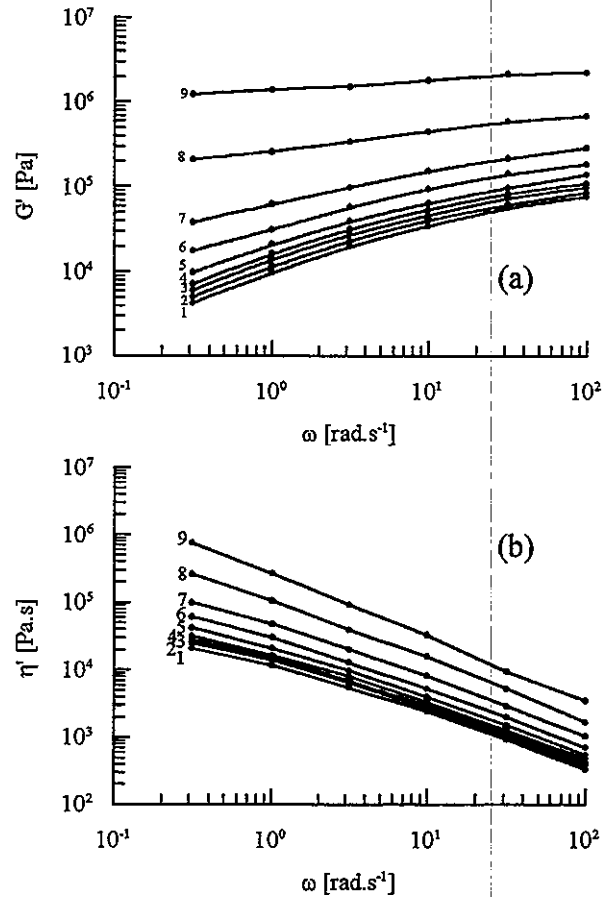


Figure 4. (a) Variation du module de conservation du PP-S avec la fréquence. (b) Variation de la viscosité avec la fréquence. Fraction volumique : (1) $\phi = 0$; (2) $\phi = 0,1$; (3) $\phi = 0,2$; (4) $\phi = 0,3$; (5) $\phi = 0,4$; (6) $\phi = 0,5$; (7) $\phi = 0,6$;

(7) $\phi = 0,504$; (8) $\phi = 0,588$; (9) $\phi = 0,672$.

(8) $\phi = 0,7$; (9) $\phi = 0,8$.

On peut raisonnablement penser que cet effet est la conséquence de la formation d'un macroréseau constitué par des sphérolites ou des cristallites interconnectées.

Une analyse plus quantitative a été effectuée en utilisant la relation de Casson modifiée par Utracki (3,4). Un effet de seuil existe bien dès le début de la cristallisation pour le PE-C alors que pour le PP-S le seuil apparaît à partir d'une fraction volumique $\phi(t)=0,4$.

2.6. Modélisation phénoménologique

Dans le cas où le comportement du système est celui d'un liquide, c'est-à-dire en l'absence de seuil, le modèle de Cole-Cole (5) semble bien adapté. Le module complexe est donné par:

$$G^*(\omega) = \frac{\omega\eta_0}{1 + (i\omega\lambda_0)^{1-h}}$$

où η_0 est la viscosité newtonienne limite,
 λ_0 est le temps caractéristique du modèle,
 h est le paramètre de distribution des temps de relaxation.

Pour l'échantillon PP-S, et en l'absence de seuil ($\phi < 0,4$), les variations de η_0 , λ_0 , G_0 sont bien décrites par les relations suivantes:

$$\frac{\eta_0(\phi)}{\eta_0(0)} = (1 - \phi)^{-3/2} \quad (3)$$

$$\frac{\lambda_0(\phi)}{\lambda_0(0)} = (1 - \phi)^{-1/2} \quad (4)$$

$h = \text{constante}$

$$\frac{G_0(\phi)}{G_0(0)} = \frac{\eta_0(\phi)}{\lambda_0(\phi)} = (1 - \phi)^{-1} \quad (5)$$

Avec un effet de seuil, les modèles du type Takayanaki (6) sont plus appropriés à la description du système multiphasé, solide et élastique.

$$G^* = \left(\frac{\psi_I}{\lambda_I G_i^* + (1 - \lambda_I) G_m^*} + \frac{1 - \psi_I}{G_m^*} \right)^{-1} \quad (6)$$

G^* , G_m^* , G_i^* sont les modules dynamiques du système, de la matrice et de l'inclusion.
 λ_I et ψ_I sont deux paramètres ajustables reliés par la relation:

$$\lambda_I \psi_I = 1 \quad (7)$$

Ce modèle représente en fait la distribution des contraintes dans chaque composants en considérant que certaines lignes de force ne traversent que la matrice et que d'autres traversent à la fois la matrice et la charge. L'équation 6 représente le modèle série. Takayanaki a également proposé un modèle parallèle qui conduit généralement aux mêmes résultats.

Pour le système suspension (PP-S), les paramètres de la matrice ($\phi = 0$), sont ceux mesurés au début de l'expérience, avant l'apparition des sphérolites. D'autre part, le module dynamique mesuré à la fin de la cristallisation a été considéré équivalent au module des inclusions.

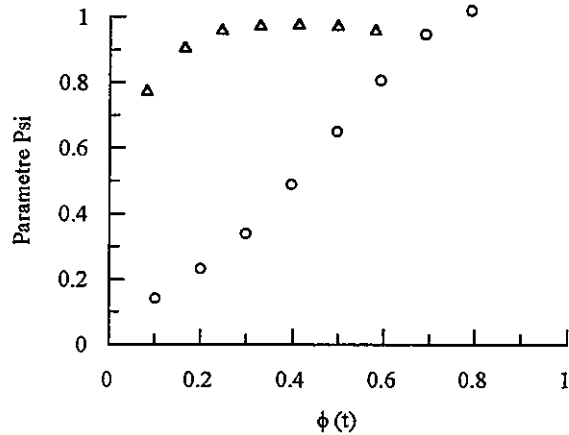


Figure 5. Evolution du paramètre ψ du modèle de Takayanaki avec la fraction volumique. (o, PP-S ; Δ , PE-C).

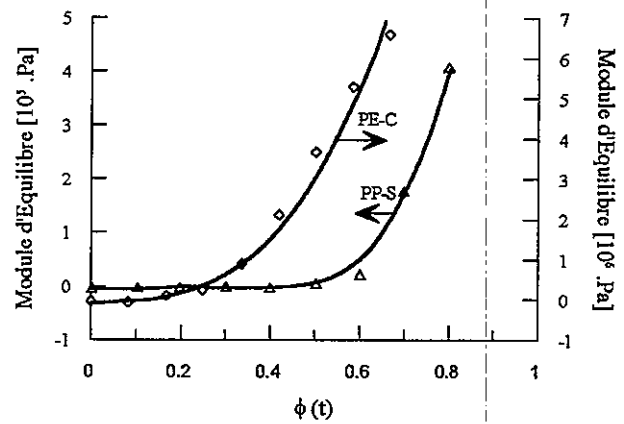


Figure 6. Evolution du module d'équilibre avec la fraction volumique pour le PP-S et le PE-C. Ligne continue: équation 8.

On peut observer sur la figure 5 que l'évolution du paramètre ψ avec la fraction volumique $\phi(t)$ est linéaire. En fait, ψ est relié à la croissance des sphérolites et à leur distribution dans la matrice. La dépendance linéaire avec $\phi(t)$ suggère que la dispersion est homogène ainsi qu'on peut l'observer sur la photographie 2a. A partir d'une fraction volumique $\phi = 0,8$, ψ tend vers 1 ce qui signifie que la contrainte est maintenant transmise par la charge, avec une déformation faible. Les entités cristallines constituent alors la phase continue et cette fraction volumique critique ($\phi = 0,8$) est à rapprocher de la fraction volumique maximum de compactage.

Dans le cas du système colloïde (PE-C), la fraction volumique de la charge est égale à celle des cristallites. Les valeurs des modules de perte et de conservation des cristallites ont été respectivement estimés à 10^5 et 10^{10} Pa car une cristallite peut être considérée comme une entité purement élastique ($G' \gg G''$). On peut observer sur la figure 5 que le paramètre ψ atteint très vite l'unité, ce qui confirme que la génération d'un réseau de cristallites interconnectées est quasi immédiate, dès les premiers instants de la cristallisation.

2.7. Variation du module d'équilibre avec la fraction volumique. Modèle de percolation.

Les variations du module d'équilibre avec la fraction volumique sont bien décrites par les modèles courants:

$$G_e = k(\phi - \phi_0)^f \quad \text{pour } \phi \geq \phi_0 \quad (8a)$$

$$G_e = 0 \quad \text{pour } \phi \leq \phi_0 \quad (8b)$$

ϕ_0 représente la fraction volumique critique pour l'apparition du seuil. Les valeurs de k , f , et ϕ_0 sont données dans le tableau 1.

Echantillon	k (Pa)	f	ϕ_0
PP-S	$5,10 \cdot 10^6$	3	0,4
PE-C	$2,54 \cdot 10^7$	3	0

Tableau 1: Valeurs des paramètres de l'équation 8 pour le PP-S et le PE-C

Il apparaît clairement que la notion de seuil est nécessaire à introduire pour la description du comportement rhéologique des suspensions concentrées (PP-S pour $\phi \geq 0,4$) ou des systèmes qui se comportent comme des colloïdes (PE-C). L'étude de l'évolution de la viscosité limite newtonienne avant le point de gel ($\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} G''/\omega$) et du module de cisaillement après le point de gel ($G_e = \lim_{\omega \rightarrow 0} G'$) peut donc s'avérer riche d'enseignement. En fait, les théories de la percolation et de la gélification proposent comme relations pour ces paramètres:

$$\eta \propto (p_c - p)^{-k} \quad \text{pour } p \leq p_c \quad (9a)$$

$$G \propto (p - p_c)^f \quad \text{pour } p \geq p_c \quad (9b)$$

Dans le cas de la gélification chimique, p est l'avancement de la réaction et p_c le taux de conversion critique au seuil de percolation. Dans notre cas particulier, p sera donc remplacé par $\phi(t)$ et p_c par ϕ_0 .

L'effet de seuil est donc associé à la formation d'un réseau entre les particules cristallines avec une mobilité des entités solides encore possible. De plus, l'équation 3 qui traduit l'évolution de la viscosité newtonienne du système PP-S avec le taux de charge fait état d'un exposant 1,5, en accord avec les valeurs habituellement rencontrées pour les systèmes sans interactions hydrodynamiques, avant le seuil de percolation (7).

Pour le système PE-C, le seuil de percolation est proche de zéro et le réseau est constitué dès les premiers instants de la cristallisation. Il est intéressant de noter que l'expression reliant le module avec le taux de charge fait apparaître un exposant égal à 3 pour les deux systèmes, ceci en accord avec les théories de la gélification physique qui prédisent un exposant de 3,8.

2.8. Détermination de la fraction transformée.

Pour le PP-S en cours de cristallisation, le comportement rhéologique est typiquement celui d'une suspension pour $\phi < 0,4$. D'après l'équation 1, et en considérant que le module de conservation à haute fréquence est proche du module de plateau ($G'(\phi) \approx G_0(\phi)$), l'équation 5 conduit alors à la relation suivante:

$$\alpha(t) = 1 - \frac{G'(0)}{G'(\phi)} \quad \text{pour } \alpha(t) \leq 0,4 \quad (10)$$

La figure 7 montre que cette relation est effectivement vérifiée pour $\alpha(t) < 0,4$. Au delà, le comportement n'est plus seulement d'une suspension car un comportement de gel physique vient se superposer.

Pour le système PE-C, le comportement rhéologique est principalement gouverné par la gélification. D'après les équations 2 et 8, on peut écrire que le module $G'(\phi)$ est égal à la somme des modules d'équilibre et de celui de la matrice:

$$G'(\phi) \approx G_e(\phi) + G'(0) \quad (11)$$

A $\phi = 0,84$, la cristallisation est terminée ($\alpha(t) = 1$), et $G'(0,84) = G'(\infty)$.

Ainsi,

$$\alpha(t) = \left(\frac{G'(\phi) - G'(0)}{G'(\infty)} \right)^{1/3} \quad (12)$$

D'après la figure 8, cette relation donne des résultats satisfaisants, notamment à basse fréquence.

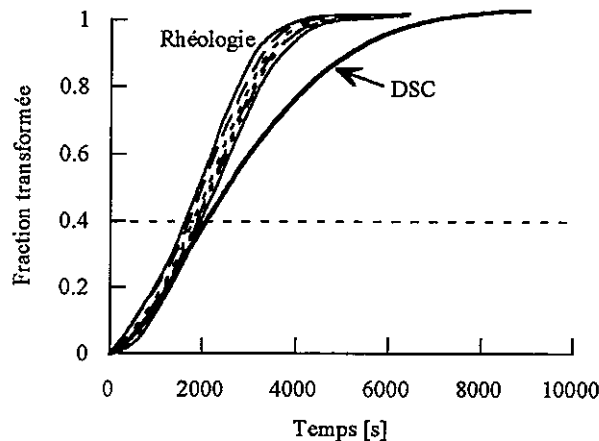


Figure 7. Comparaison entre la fraction transformée du PP-S obtenue par rhéométrie (équation 10) et celle déterminée par DSC.

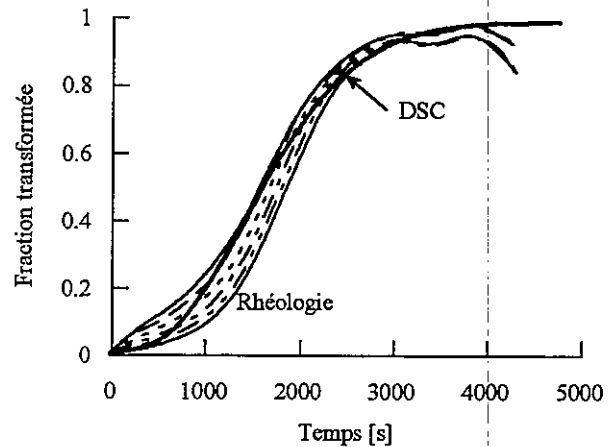


Figure 8. Comparaison entre la fraction transformée du PE-C obtenue par rhéométrie (équation 12) et celle déterminée par DSC.

3. CONCLUSIONS

Cette étude montre que l'établissement de relations analytiques entre le taux de transformation et le comportement rhéologique dépend essentiellement de la morphologie qui se développe pendant la cristallisation. Lorsque les entités cristallines sont de grandes tailles, en l'absence d'interactions entre les particules et pour des taux de transformation modérés, le comportement rhéologique observé peut être assimilé à celui d'une suspension.

Lorsque les entités sont petites et pour des taux de transformation élevés, les phénomènes de gélification et de percolation sont dominants et le comportement est alors proche de celui des colloïdes.

4. REFERENCES

- (1) Khanna Y.P., *Macromolécules* 1993, 26: 3639-3643.
- (2) Ghautier C., Chailan J.F., Chauchard J., *Makrom. Chemie* 1992, 193:1001-1009
- (3) Casson N., *Rheology of Dispersed Systems*, Pergamon Press, London, 1959.
- (4) Utracki L.A., *Rheological Measurements*, Hanser: Munich, 1989.
- (5) Cole K.S., Cole R.H., *J. Chem. Phys.*, 1941, 9:341-351.
- (6) Takayanaki E.H., Minami S., Uemura S., *J. Polym. Sci.*, 1964, 5:113-122.
- (7) Sahimi M., *Applications of Percolation Theory*, Taylor and Francis: London, 1994.

SUIVI CINÉTIQUE ET RHÉOLOGIQUE DE MÉLANGES THERMOPLASTIQUE SOLVANT RÉACTIF ÉPOXYDE AMINE

A. BONNET, J.P. PASCAULT, H. SAUTEREAU Laboratoire des Matériaux
Macromoléculaires - UMR CNRS n° 5627, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,
20, Avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex, France

Y. CAMBERLIN Institut Français du Pétrole – Centre de Recherche et de développement
industriel, Autoroute A7, Solaize BP 3, 69390 Vernaison, France

RESUME

Les cinétiques isothermes de réaction de mélanges époxyde amine (EA)/thermoplastique (TP) ont été étudiées ainsi que l'évolution de leurs propriétés rhéologiques. La réaction du solvant réactif (EA) va générer une séparation de phase (SP). Les résultats expérimentaux montrent une accélération de la réaction au moment de la SP quand le pourcentage de thermoplastique est $\geq 30\%$. Une modélisation nous a permis de rendre compte de la cinétique de réaction avant et après la SP dans chacune des deux phases et montre que la gélification intervient pour une conversion de 0,6 dans la phase dispersée EA. Le suivi rhéologique montre que les propriétés viscoélastiques sont gouvernées par la morphologie, l'évolution de la conversion et la composition des phases. Une modélisation de la viscosité en utilisant des modèles simples permet de bien rendre compte des résultats expérimentaux en cours de réaction.

ABSTRACT

Isothermal rates of reaction and rheological behavior during the cure of epoxy-amine/thermoplastic blends were studied. Epoxy-amine reaction induces a phase separation. Experimental results show that when TP concentration is higher than 30 wt % an increase of reaction rate is observed after phase separation. A modeling of the kinetics of each phase before and after phase separation shows that epoxy amine gelation occurs for a conversion close to 0.6. The viscosity is greatly dependent of the morphology, the epoxy amine conversion and of the evolution of the phase composition. Modeling of the viscosity using simple modelings gives a good fit of the experimental results during the cure.

INTRODUCTION

Les mélanges thermoplastiques (TP)/thermodurcissables (TD) suscitent un grand intérêt ces dernières années pour deux raisons principales. i) le renforcement de réseaux TD avec des TP

ductiles. ii) en tant que nouvelle méthode de mise en œuvre de TP de hautes températures de transition vitreuse¹. Pour le deuxième type d'application, la concentration en TP est supérieure à la composition d'inversion de phase qui se situe entre 10 et 15% pour un mélange : solvant réactif (SR) (de masse inférieure à 1000 g/mol) – TP (de masse comprise entre 10000 et 30000 g/mol). Le mélange SR et TP est initialement miscible. L'augmentation de la masse molaire du SR due à la réaction provoque une séparation de phase (SP) liquide – liquide, permettant l'obtention d'une phase(β) continue riche en TP et d'une phase(α) dispersée riche en SR.

La plupart des études des mélanges TP/TD sont principalement focalisées sur les morphologies finales et sur les propriétés mécaniques^{2,3,4}, mais le contrôle de la morphologie et des propriétés nécessitent une bonne connaissance des différents phénomènes qui interviennent pendant la réaction du SR époxyde/amine. Le but de ce travail est de proposer une étude détaillée de l'effet de TP non fonctionnalisés (PEI/PS) sur la réaction époxyde/amine, mais aussi la caractérisation complète des différents événements qui apparaissent durant la réaction. Prenant en compte tous ces paramètres, une modélisation de l'évolution de la cinétique de réaction et des propriétés rhéologiques durant la réaction a été réalisée.

RESULTATS

Le SR que nous avons utilisé est composé d'un diglycidyle éther du biphenol A (DGEBA de $\bar{n}=0,15$) et de la méthyle-chloro-diéthyleaniline (MCDEA). Les thermoplastiques non fonctionnalisés que nous avons étudiés sont le polyétherimide Ultem 1000 (PEI) et le polystyrène Lacquirene (PS). La courbe de points de trouble expérimentale (CPC) obtenue par transmission de lumière des mélanges PEI/DGEBA/MCDEA ou PS/DGEBA/MCDEA avant réaction présente un comportement de type UCST. A la température à laquelle est réalisée la réaction ($T_1=135^\circ\text{C}$) le mélange est miscible et exhibe une seule T_g , qui peut être soit mesurée soit calculée avec la relation de Couchman⁵. Comme nous pouvons l'observer figure 1, pendant la cuisson la $T_g(x)$

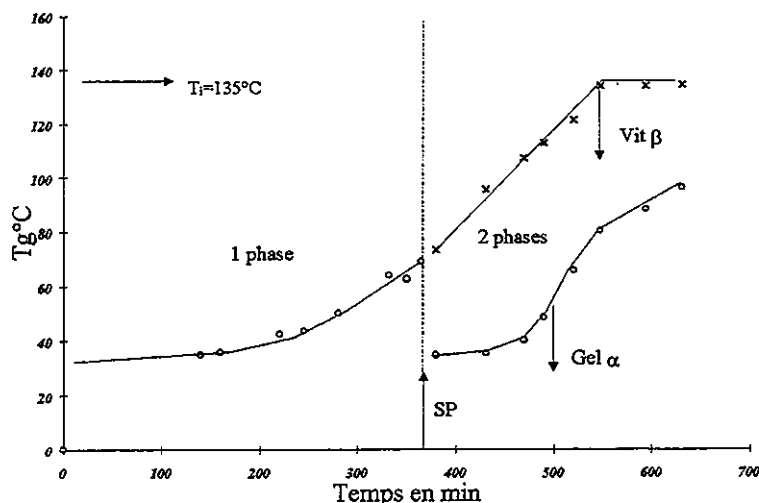


Figure 1. Evolution de la T_g d'un mélange contenant 48% de PEI en masse lors d'une réaction à 135°C

du mélange homogène augmente du fait de l'avancement de la réaction du SR, mais après l'apparition de la SP deux T_g peuvent être observées. La plus élevée attribuée à la phase continue riche en TP ($T_{g\beta}$) et la plus faible attribuée à la phase dispersée riche en SR ($T_{g\alpha}$). Ces deux T_g ayant des évolutions différentes durant la cuisson.

L'évolution expérimentale de la conversion moyenne du SR avec le temps de réaction pour différentes quantités de TP a été mesurée par HPLC, les résultats sont présentés figure 2.

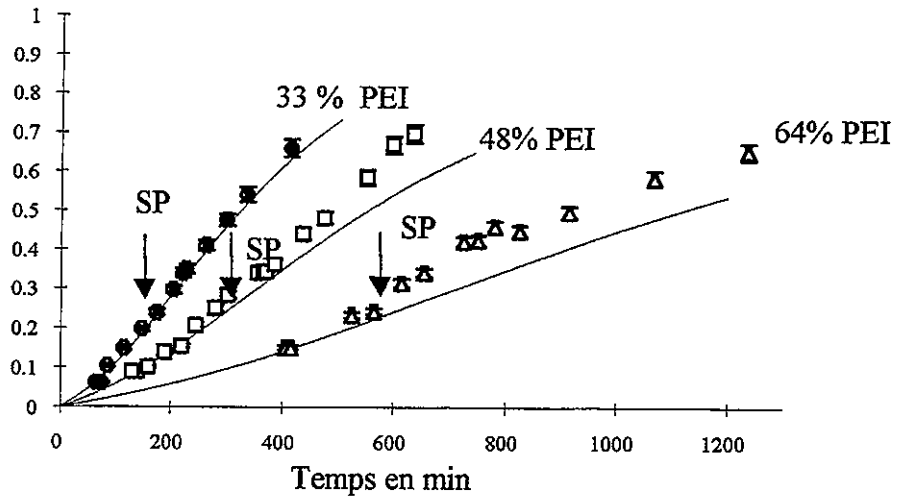


Figure 2. Evolution de la cinétique de réaction 135°C pour différents % de PEI, Modélisation en tenant compte d'un simple effet de dilution(—).

Prenant en compte les constantes cinétiques du système pur, préalablement mesurées⁶ et l'effet de dilution induit par la présence de TP, il est possible de prévoir le comportement de la cinétique de réaction mais seulement dans le milieu homogène. Lorsque la teneur en TP est $\geq 30\%$ une accélération de la réaction peut être observée au moment de la SP.

Quand la SP intervient le taux de dilution se modifie rapidement et différemment dans chacune des phases. Ce changement de taux de dilution est aussi modifié en fonction du temps de réaction et l'avancement mesuré \bar{x} est un avancement moyen. Les mesures calorimétriques par DSC permettent de suivre l'évolution des Tg de chaque phase donc de leur composition par la relation de Couchman⁵, ce qui nous permet d'estimer le taux de dilution. Les mesures par microscopie électronique à transmission (MET), nous permettent d'estimer la quantité de phase dispersée. A l'aide de ces mesures nous pouvons modéliser la cinétique de réaction dans chacune des phases. Cette modélisation montre que la gélification intervient dans la phase α pour un avancement de 0,6, valeur en accord avec la littérature, ce qui laisse supposée que la SP n'influe pas sur la valeur de la conversion au gel. Le résultat est présenté figure 3.

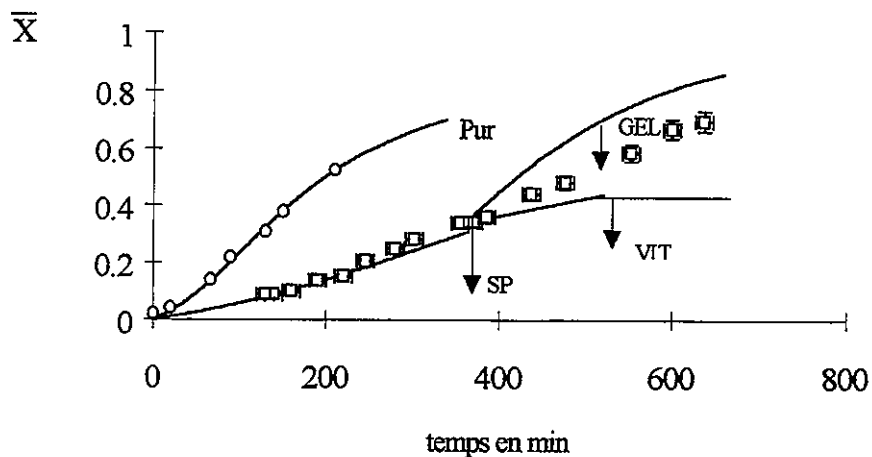


Figure 3. Modélisation de la conversion moyenne en fonction du temps pour des systèmes : EA pur (O) et mélange contenant 48% en masse de PEI (□) à 135°C.

Les mesures par rhéologie dynamique à l'aide d'un RDA II montrent que pour une composition inférieure à 10% en TP, la SP provoque une forte diminution de la viscosité du mélange. La gélification de la phase continue SR conduit à l'augmentation de G' . Pour les temps plus longs la vitrification de cette phase continue peut être observée par un pic sur les courbes G'' et δ . Quand la composition est juste supérieure à la composition d'inversion de phase le comportement est plus complexe. La SP provoque une augmentation de la viscosité due à la structure bicontinue et au comportement de la phase β . Ensuite une diminution de la viscosité est observée car la structure bicontinue est détruite et la phase α domine. L'amplitude de ce phénomène dépend de la fréquence⁷. Sur la figure 4, nous présentons l'évolution de la viscosité et de l'angle de phase quand la composition en TP est suffisante pour assurer une phase continue TP à la SP.

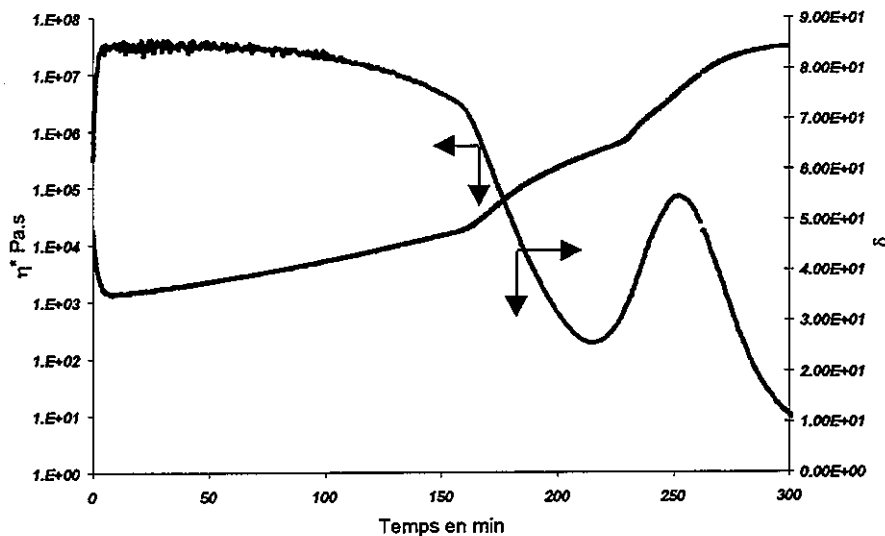


Figure 4. Evolution de la viscosité et de l'angle de phase d'un mélange contenant 33% en masse de PEI lors d'une réaction à 135°C.

Cette SP provoque une augmentation graduelle de la viscosité et une diminution de l'angle de phase. Le comportement du milieu est alors celui d'une suspension, avec une phase continue TP qui s'enrichit en TP. Cette enrichissement conduit à la vitrification de la phase continue quand la T_g de cette phase atteint la température de réaction. Ce phénomène est observable par l'obtention d'un plateau pour η^* et d'une relaxation pour δ . Pour toutes les compositions en TP et avant la SP, l'évolution de la viscosité peut être décrite en utilisant la composition et la viscosité des deux composants purs. L'augmentation observée étant due à l'augmentation de la M_w du SR, qui est calculable à partir des conversions et à l'aide de la relation de Macosko Miller⁸. Après la SP, Une relation simple de type Einstein peut être utilisée pour décrire la viscosité de la suspension formée, prenant en compte les mêmes paramètres que pour la modélisation cinétique : la composition des phases et la quantité de phase suspendue. Pour les quantités de TP $\geq 30\%$ et dans la proximité de la vitrification de la phase, une relation de type WLF a été utilisée pour modéliser l'évolution de la viscosité d'un mélange contenant 33% de TP pendant une réaction isotherme à 135°C. le résultat est présenté figure 5.

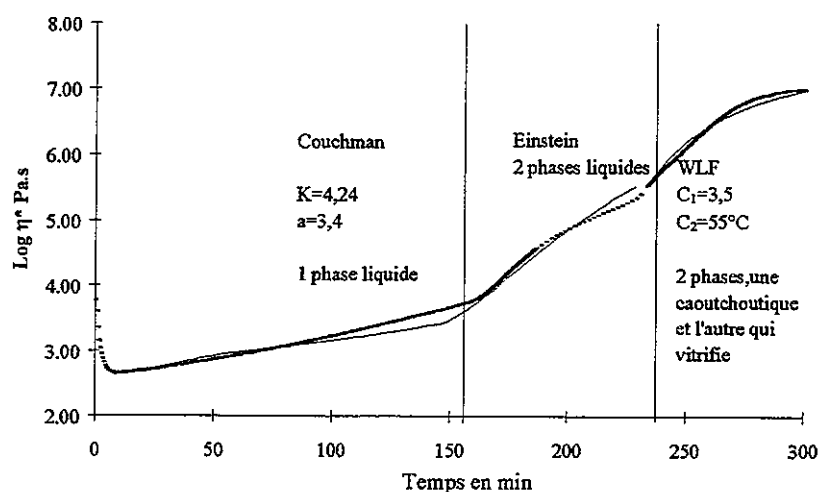


Figure 5. Evolution et modélisation de la viscosité dynamique d'un mélange contenant 33% en masse de PEI lors d'une réaction à 135°C. (—) expérience, (- -) modélisation.

En conclusion, la SP de mélanges TP/SR a été suivie par des mesures cinétiques et rhéologiques. Les paramètres importants pour la modélisation sont la composition des phases et la quantité de phase dispersée. Les travaux en cours concernent les relations entre les morphologies et les propriétés mécaniques statiques ou à long terme (fluage et fatigue).

REFERENCES

- 1 - RW Venderbosh, HEE Meijer, PJ Lemestra, *Polymer*, 36, 2903 (1995)
- 2 - RJJ Williams, BA Rozenberg, JP Pascault, *Adv. Polym. Sci.*, 128, 95 (1996).
- 3 - RA Pearson, CK Riew and AJ Kinloch eds, *Adv. Chem. Ser., ACS*, 233, 407 (1993).
- 4 - E Girard Reydet, V Vicard, JP Pascault, H Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2433 (1995).
- 5 - PR Couchman, *Macromolecules*, 11, 1156 (1978)
- 6 - E Girard Reydet, CC Riccardi, H Sautereau, Pascault JP, *Macromolecules*, 28, 7599 (1995)
- 7 - C Vinh-Tung, G Lachenal, B Chabert, JP Pascault, CK Riew and AJ Kinloch eds, *Adv. Chem. Ser., ACS*, 252, 59 (1994).
- 8 - CW Macosko, DR Miller, *ACS*, 1063 (1980).

PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES FLUIDES MAGNETORHEOLOGIQUES

J. CLARACQ, J.P. MONTFORT

Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Av. de l'Université 64000 PAU

RESUME

Le comportement dynamique et statique d'un fluide magnétorhéologique (F.M.R.) est ici étudié au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée équipé d'une bobine inductive. Ainsi, nous pouvons caractériser l'écoulement de ces systèmes en fonction du champ magnétique extérieur, de la concentration en particules et du champ de cisaillement. Nous avons volontairement choisi l'appareillage et les produits les plus simples : des suspensions de particules sphériques de fer dans une huile silicone soumises au champ d'une simple bobine. Quand un champ magnétique est appliqué, ces mélanges se comportent d'une manière élastique aux petites contraintes et newtonien au delà d'une contrainte seuil.

RESUMEN

Se ha estudiado el comportamiento dinámico y estático de un fluido magnetoreológico (F.M.R.) mediante un reómetro que aplica un esfuerzo constante y que está equipado de una bobina de inducción. De esta forma podemos caracterizar el flujo de estos sistemas en función del campo magnético exterior, de la concentración de partículas y de la cizalla. Se han elegido voluntariamente el sistema y los productos más simples: suspensiones de partículas de hierro esféricas en un aceite de silicona expuestos a un campo de una bobina simple. Cuando se aplica un campo magnético, estas mezclas se comportan de forma elástica en el caso de esfuerzos pequeños y más allá de un esfuerzo límite son newtonianas.

1 INTRODUCTION.

C'est en 1949 que Winslow (ref.1) découvrit qu'une suspension polarisée par un champ électrique voit ses propriétés changer radicalement en passant d'un comportement liquide à celui de solide. On distingue : les fluides électrorhéologiques (F.E.R.) sensibles à un champ électrique et les fluides magnétorhéologiques sensibles à un champ magnétique (F.M.R.). Délaissés jusqu'au début de la décennie, ils représentent de nouveau un intérêt pour la recherche, encouragée par les applications potentielles dans les amortisseurs contrôlés ou des systèmes de freinage asservis par exemple. Dans cet article, nous abordons quelques un des aspects de la rhéologie des fluides magnétorhéologiques : contrainte seuil, fluage...

2 EXPERIENCES.

2.1 Matériel et matériau :

Nos mélanges sont constitués de particules sphériques de fer carbonyle (de 6 à 8 μm de diamètre) en suspension dans des huiles silicones de viscosité dynamique 10^4 cst et 10^6 cst. Nous avons préparé des concentrations allant de 10% à 30% en volume. Nous contrôlons ensuite l'homogénéité du produit par microscopie optique (cf. fig.1).

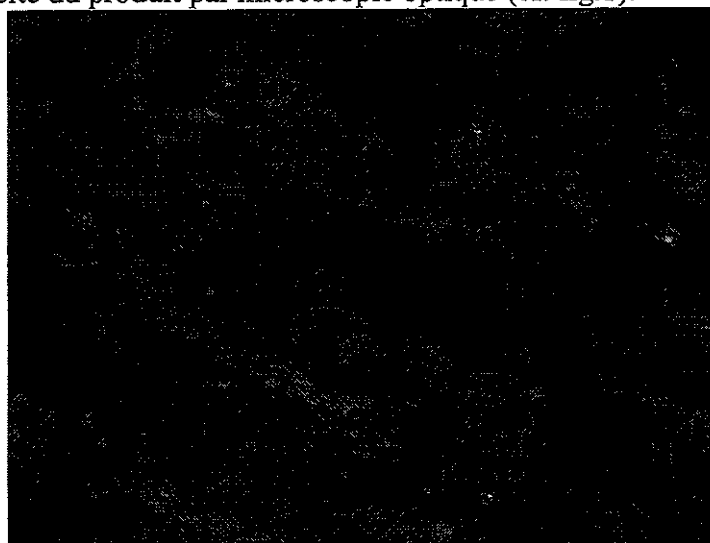


Figure 1 : Microscopie optique par réflexion d'une suspension à 30% dans une huile de viscosité égale à 10^6 cst.

Le champ est produit dans la direction de l'axe du rhéomètre par une bobine comportant 735 spires de cuivre (cf. fig.2).

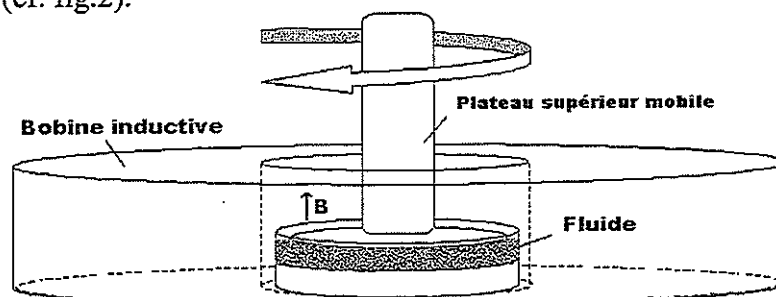


Figure 2 : Schéma du montage.

2.2 Les contraintes seuils :

La caractéristique la plus originale est l'existence d'une contrainte seuil. Ce phénomène est expliqué de la manière suivante : le champ magnétique appliqué au polymère chargé induit dans chaque particule un moment magnétique. Les interactions dipôle - dipôle alignent les particules dans le champ en formant des chaînes de plus en plus épaisses (Klingenberg ref.2). La force entre deux sphères est :

- attractive si les particules sont alignées parallèlement au champ.
- répulsive si les particules sont perpendiculaires au champ.

Pour un angle θ quelconque entre les particules, elles subissent un couple qui les force à s'aligner dans la direction du champ. On obtient donc une structure de ponts ou fibrilles entre les deux plateaux du rhéomètre. Le comportement des F.M.R. est communément assimilé à un *fluide de Bingham*, c'est-à-dire qu'il faut atteindre une contrainte seuil relative à la rupture de ces fibrilles pour qu'il s'écoule comme un fluide newtonien.

$$\tau = \tau_0 + \eta_{\infty} \dot{\gamma}$$

avec

τ : contrainte (Pa)

τ_0 : contrainte seuil (Pa)

η_{∞} : viscosité (Pa.s) aux fortes vitesses de cisaillement

$\dot{\gamma}$: vitesse de déformation

Dans notre cas, la rhéologie est plus complexe.

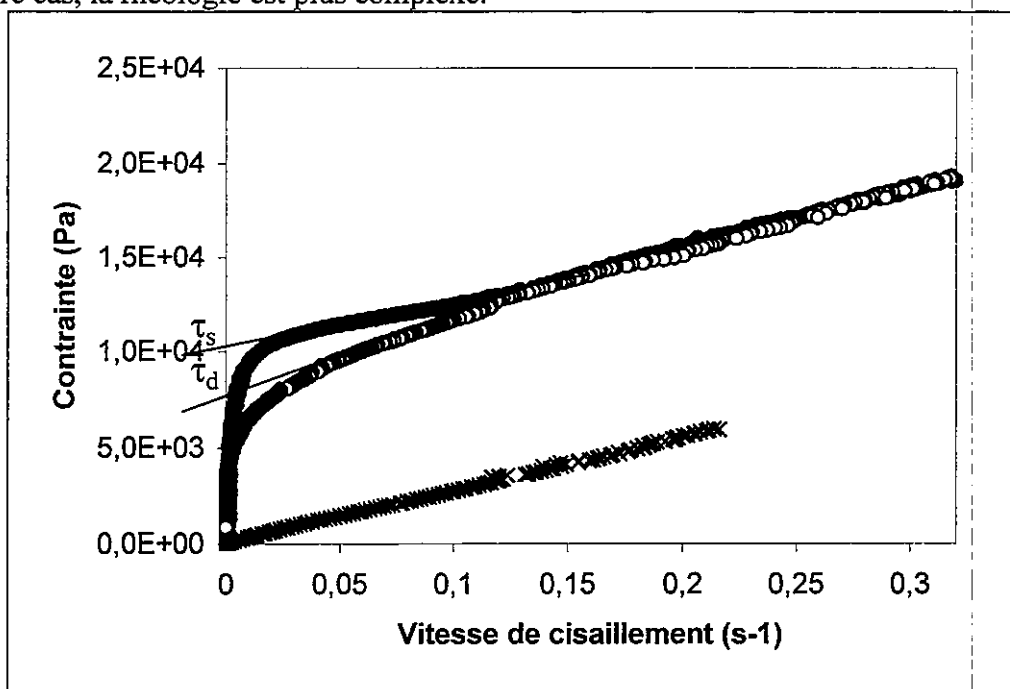


Figure 3 : courbes de charge (●) et de décharge (o) pour une suspension de concentration égale à 10% dans une huile de viscosité 10^6 cst soumise à un champ de 15mT comparées aux mesures sans champ (x).

Dans l'exemple ci-dessus, l'échantillon est soumis à une contrainte régulièrement croissante jusqu'à 2000Pa puis aussitôt, à une décharge jusqu'à 0Pa. Nous observons alors un phénomène d'hystérésis. Cette courbe peut se décomposer en trois parties. Tout d'abord une montée en charge à vitesse nulle. C'est la réponse élastique due à la déformation réversible du réseau de fibres. A partir d'une valeur seuil communément appelée contrainte seuil statique τ_s , le squelette se déchire progressivement et les fibres libres s'orientent provoquant l'apparition d'un léger plateau : zone rhéofluidifiante. Aux fortes contraintes, les fibres sont suffisamment désagrégées pour donner à l'ensemble un comportement newtonien avec une viscosité limite proche de celle mesurée sans champ. La courbe de décharge ne comporte pas de plateau et a une contrainte seuil plus faible : c'est la contrainte seuil dynamique τ_d . Au vu de ce diagramme, nos F.M.R. sont des corps plastiques thixotropes avec modification de la contrainte seuil. Actuellement, en plus des contraintes temporelles qu'implique ce type de fluide, nous travaillons à faire varier les valeurs de champ et de concentration afin de voir s'il existe une saturation ou un couple concentration - champ optimum comme le pense certains auteurs (Bossis ref.3).

2.3 Le fluage :

Les expériences de fluage peuvent nous donner une idée plus précise du comportement des fluides magnétorhéologiques.

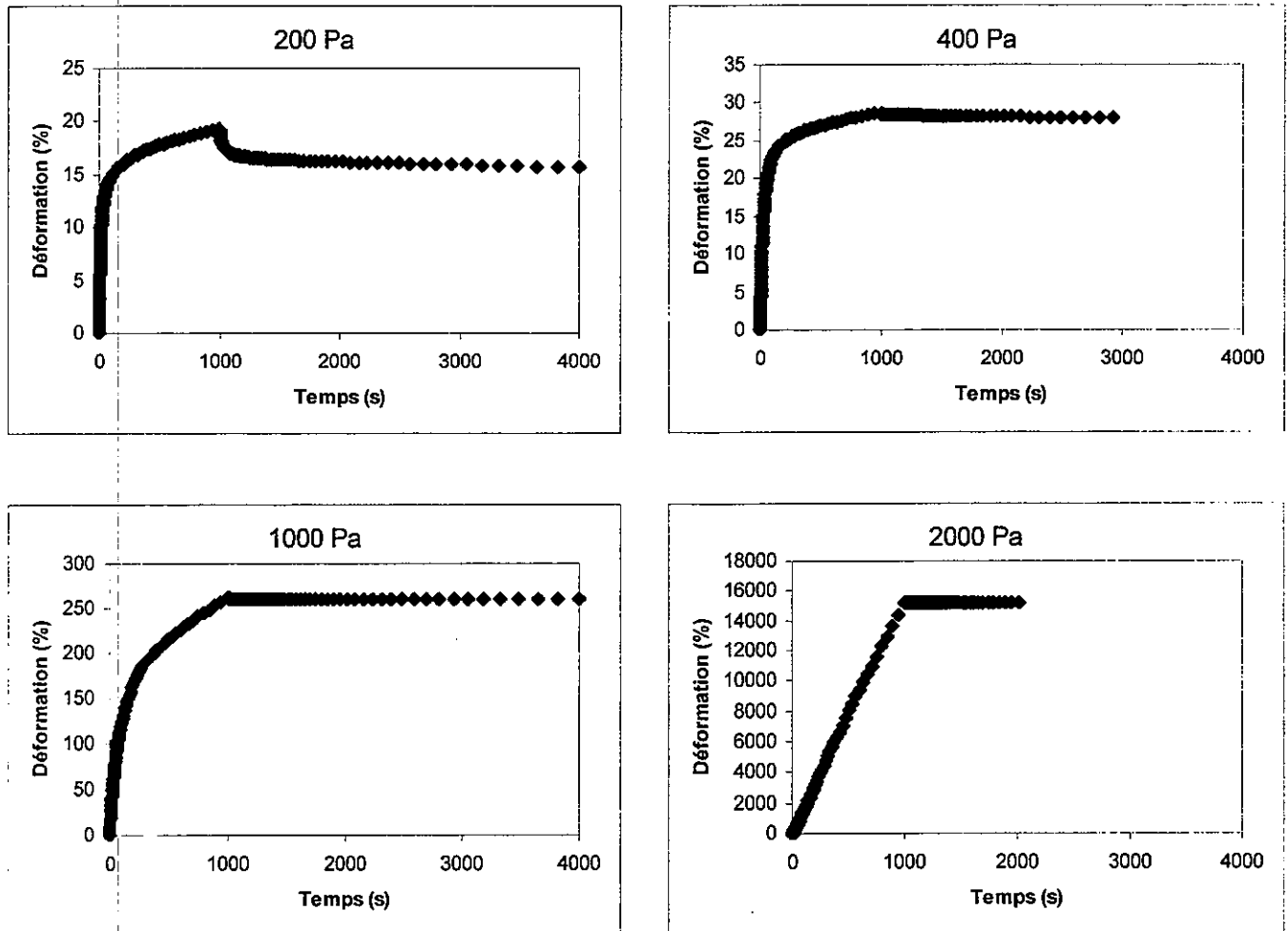


Figure 4 : Fluage et recouvrance pour différentes contraintes en deçà et au delà de la contrainte seuil pour une concentration de 20%.

Les courbes ci-dessus nous donnent un aperçu des différents types de comportement des F.M.R. suivant leur état d'excitation. L'échantillon subit une brusque contrainte qui est maintenue pendant 1000 secondes puis supprimée soudainement. La première contrainte (200Pa) est inférieure à la contrainte seuil. La réponse est caractéristique d'un liquide viscoélastique. La recouvrance est partielle et provient du réalignement des colonnes ou fibrilles dans le champ. Si l'on s'éloigne au-delà de la contrainte seuil (1000Pa), la recouvrance est négligeable devant la déformation totale voire nulle. On peut l'expliquer par la rupture préalable des fibres. Les agrégats ainsi formés s'orientent librement dans le champ. Il n'y a donc pas d'effet de recouvrance élastique.

2.4 L'écoulement dynamique :

Nous effectuons des oscillations de faible amplitude à fréquence variable. Nous pouvons ainsi décrire différents mécanismes de relaxation. Le comportement des F.M.R. en l'absence de champ est indépendant du niveau de contrainte. La partie des hautes fréquences décrit les propriétés de la matrice silicone. La partie des basses fréquences est liée à la présence des charges et aussi à l'interaction charge – matrice (cf.fig.5 et Vignaux-Nassiet ref.4)

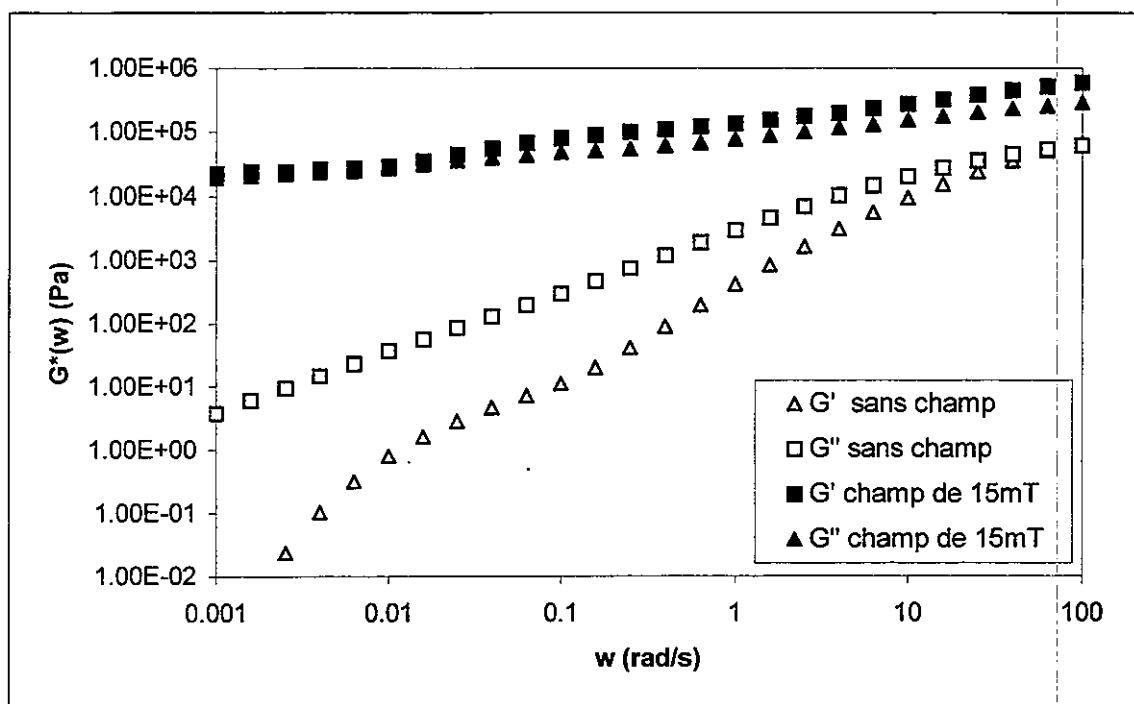


Figure 5 : Courbe des module de cisailment complexe en fonction de la fréquence pour du 10V6.

En présence d'un champ, le comportement dépend du niveau de contrainte. En dessous de la contrainte seuil, la réponse élastique est du même ordre que la réponse visqueuse à toutes les fréquences (cf.fig.5). Ceci traduit la présence permanente des fibrilles qui relient les plateaux. Au dessus de cette contrainte seuil, l'effet de déstructuration diminue fortement la contribution élastique.

3 CONCLUSION.

Ces expériences préliminaires montrent toute la richesse des expériences de viscoélasticité sur des F.M.R. La mesure de la composante élastique apporte des informations complémentaires. Ces techniques seront couplées à une observation optique de la structure pour valider nos hypothèses. La superposition d'un champ de cisailment et d'un champ magnétique conduit à un comportement rhéologique complexe pour lequel il convient de bien discriminer l'influence de chaque paramètre.

4 REFERENCES.

1. Winslow, W.M., J.Applied Physics **20**, (1949), 1137-1140
2. Klingenberg, D.J., Master Thesis, University of Illinois, Urbana, (1988)
3. Bossis G, Grasselli Y., Lemaire E., Petit L., Persello, Proceeding of the conference on E.R. Fluids, 15-16 October 1991 South Illinois University, Carbondale, IL.
4. Lemaire E., Bossis G., J.Phys.D **35**, (1991), 1473
5. Vignaux-Nassiet V., Comportement rhéologique des polymères chargés - Effets d'interface, Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1995

ETUDE DE L'INTERDIFFUSION DE DEUX PDMS PAR UNE METHODE ACOUSTIQUE.

E.JULIAC, J.ARMAN, D.HARRAN.

Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels – ESA C.N.R.S. 5067
Université de Pau et des Pays de l'Adour - Avenue de l'Université
64000 PAU

RESUME

L'interdiffusion de deux PDMS A et B dont les chaînes sont de longueurs très différentes ($N_A \gg N_B$) est suivie par une technique ultrasonore utilisant la réflexion d'ondes à fréquence fixe et sous incidence variable. L'évolution de la courbe de réflexion a été étudiée expérimentalement et théoriquement au cours du temps. L'ajustement de ces courbes expérimentales et théoriques donne accès au coefficient d'interdiffusion; ce dernier nous permet d'établir l'évolution avec le temps du profil de diffusion et d'évaluer les variations d'épaisseur de l'interphase. Le coefficient d'interdiffusion a été retrouvé de façon théorique en faisant appel à une modélisation basée sur la dynamique de reptation et sur le modèle de Rouse.

RESUMEN

Se ha estudiado la interdifusión de dos PDMS A y B de diferente longitud de cadena ($N_A \gg N_B$) mediante una técnica ultrasonora utilizando la reflexión de ondas a frecuencia fija y ángulo de incidencia variable. La evolución de la curva de reflexión ha sido estudiada experimentalmente y teóricamente en función del tiempo. El ajuste de estas curvas experimentales y teóricas nos proporciona el coeficiente de interdifusión; éste nos permite establecer la evolución en el tiempo del perfil de difusión y de evaluar las variaciones de espesor de la interfase. El coeficiente de interdifusión ha sido calculado de forma teórica utilizando una modelización basada en la dinámica de reptación y en el modelo de Rouse.

I - INTRODUCTION

La connaissance des processus d'interdiffusion des polymères est primordiale dans le cadre de différents procédés de mise en forme de ces matériaux (coextrusion) et dans les différentes techniques qui requièrent des conditions d'adhésion particulières et contrôlées entre les couches en présence (soudure, "coating").

Il existe de nombreuses techniques de suivi du processus de diffusion (RMN, DNPA, fluorescence, ...) qui donnent accès au profil des concentrations dans l'épaisseur étudiée et permettent l'évaluation des épaisseurs d'interphase par la détermination du coefficient de diffusion mutuelle D_0 . Ces techniques se caractérisent par une bonne résolution (quelques dizaines de nanomètres) mais nécessitent généralement un marquage chimique des molécules diffusantes qui peut en modifier les propriétés dynamiques.

La méthode proposée ici exclut tout marquage des chaînes ; après constitution de la bicouche PDMS(A) / PDMS(B), on réalise un suivi du coefficient de réflexion sous incidence variable et à fréquence fixe, à 25°C, en fonction du temps. Après mise en équations du système, on peut mesurer le coefficient d'interdiffusion et accéder à l'épaisseur de l'interphase, par un ajustement du modèle théorique sur les résultats expérimentaux.

II – PARTIE EXPERIMENTALE

Nous avons étudié l'interdiffusion de deux PDMS de masses très différentes dont les caractéristiques figurent dans le Tableau 1.

	η (Pa.s)	N	ρ (kg/m ³)	C_l (m/s), α_l (Np/m)	C_t (m/s), α_t (Np/m)
PDMS A	500	2945	973	1200, 200	200, 500
PDMS B	0.1	150	959	995, 200	-

Tableau 1 : Grandeurs caractéristiques des 2 échantillons utilisés dans cette étude

Ces produits sont synthétisés par la société Rhône-Poulenc® et commercialisés sous la dénomination 47V.

Dans une étude acoustique systématique de la série d'huiles 47V (entre 1000 et 0.05 Pa.s), nous n'avons pas observé de variations significatives des vitesses et des atténuations des ondes ultrasonores avec la masse pour $M > M_{\text{critique}}$ (M_{critique} correspond à 1 Pa.s). En revanche, pour les masses inférieures à la masse critique (et en particulier $N_B = 150$), nous avons déterminé une vitesse longitudinale plus faible permettant de différencier les produits A et B, lors de l'analyse acoustique, après la constitution de la bicouche.

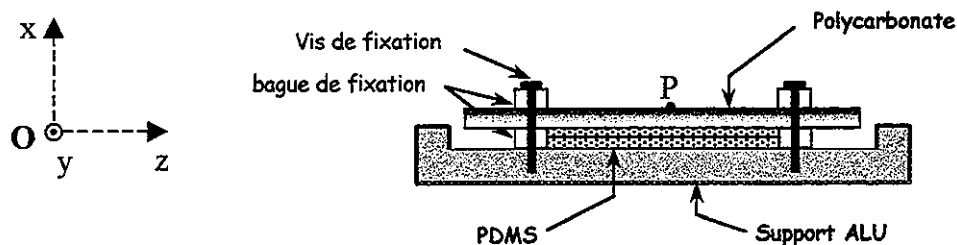


Figure 1 : Montage utilisé lors de l'étude expérimentale par ultrasons de l'assemblage PDMS A / PDMS B à 25°C dans l'eau.

Leur température de transition vitreuse est d'environ 150 K et le coefficient de friction monomérique à 298 K est pris égal à $10^{-11.05}$ Pa.m.s⁽¹⁾. Enfin, il faut noter que la masse entre enchevêtrements, évaluée à partir du G_n^0 sur une série d'huiles 47V de viscosités comprises entre 10 et 1000 Pa.s, est de l'ordre de 12.5 kg/mol soit $N_e = 170$; l'échantillon B se situe donc sous le seuil d'enchevêtrement, ce qui interviendra dans l'évaluation du coefficient d'auto diffusion D_B .

Les mesures acoustiques consistent en la détermination du coefficient de réflexion au cours d'un balayage angulaire ($10^\circ \rightarrow 70^\circ$) sur une bicouche PDMS posée sur un support en aluminium et isolée du liquide d'immersion (eau) par une plaque de polycarbonate de 2 mm d'épaisseur (figure 1). La fréquence d'excitation est constante et fixée à 2.12 MHz, sur des transducteurs cylindriques de 19 mm (émetteur) et 38 mm (récepteur) de diamètre se déplaçant dans le plan (xOz) perpendiculaire au plan de l'échantillon, suivant une trajectoire circulaire centrée en P.

À $t = 0$, chacune des deux couches de PDMS a une épaisseur de 1mm.

III – PARTIE THEORIQUE

Un formalisme de calcul reposant sur la conservation des contraintes et des déformations au passage des interfaces⁽²⁾ délivre une expression du coefficient de réflexion R d'une onde ultrasonore au passage d'un système multicouche. Cette modélisation repose sur l'hypothèse des ondes planes et requiert la connaissance des paramètres caractéristiques de chaque couche (vitesses, coefficients d'atténuation, masse volumique, épaisseur). Elle fournit le spectre de R en fonction de l'angle d'incidence θ du faisceau émis.

Pour effectuer le calcul dans des temps raisonnables, nous avons fractionné l'épaisseur de la bicouche (2 mm) en 12 couches supposées homogènes. Les deux couches situées sur les bords sont constituées de 400 μm et 800 μm de produit pur (A pour $x \rightarrow 0$ et B pour $x \rightarrow 2\text{mm}$). Les 10 couches intermédiaires, dont la concentration évolue au cours du temps, ont chacune 80 μm d'épaisseur et représentent l'interphase qui est donc considérée comme décentrée.

Le tracé du profil de concentration théorique $\phi_x(t)$ donne la composition de chaque couche mesurée en fraction volumique de A ; les paramètres caractéristiques ($C_{1,t}$, $\alpha_{1,t}$, ρ) qui interviennent dans le calcul de $R(\theta,t)$ sont déduits en supposant une variation linéaire en fonction de $\phi_x(t)$ entre les valeurs relatives aux produits purs.

On obtient une série de courbes $R(\theta)$, après différents temps de diffusion, que l'on module en jouant sur le coefficient de diffusion mutuelle D_0 (et donc sur D_A et D_B), seul paramètre ajustable du modèle acoustique ; il est alors possible de remonter à un profil de concentration et une épaisseur d'interphase ajustés.

D'autre part, la diffusion de polymères à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse est gouvernée par la deuxième loi de Fick à une dimension (eq.1) dont la résolution numérique conduit à l'expression de $\phi_x(t)$.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D \cdot \frac{\partial \phi}{\partial x} \right] \quad (1)$$

Par un formalisme traitant de l'interdiffusion de chaînes A et B de tailles très différentes ⁽³⁾, nous exprimons le coefficient d'interdiffusion D dans l'assemblage en fonction de ϕ et du coefficient de diffusion mutuelle $D_0 = (D_A \cdot D_B)^{0.5}$ où D_A (ou D_B) est le coefficient de diffusion d'une chaîne A (ou B) dans une matrice de chaînes B (ou A).

Le calcul du coefficient d'auto diffusion D_B découle de la théorie de Rouse ($D_B \propto N^{-1}$) du fait de la faible valeur de N_B ($N_B < N_e$) alors que la théorie de la reptation s'applique à la détermination de D_A ($N_A \gg N_e$) à condition de tenir compte des corrections imposées par le rapport $k = N_B / N_A \ll 1$; on ne peut alors pas négliger les mouvements de relaxation des chaînes de la matrice B qui modifient les contraintes imposées à la chaîne A diffusant dans son tube et contribuent à une augmentation locale du coefficient d'auto diffusion.

D_A s'exprime ⁽⁴⁾ sous la forme $K_1 \cdot N_A^{-2} + K_2 \cdot N_A \cdot N_B^{-3}$.

IV – RESULTATS ET DISCUSSION

1 – Ajustement sur les courbes de réflexion

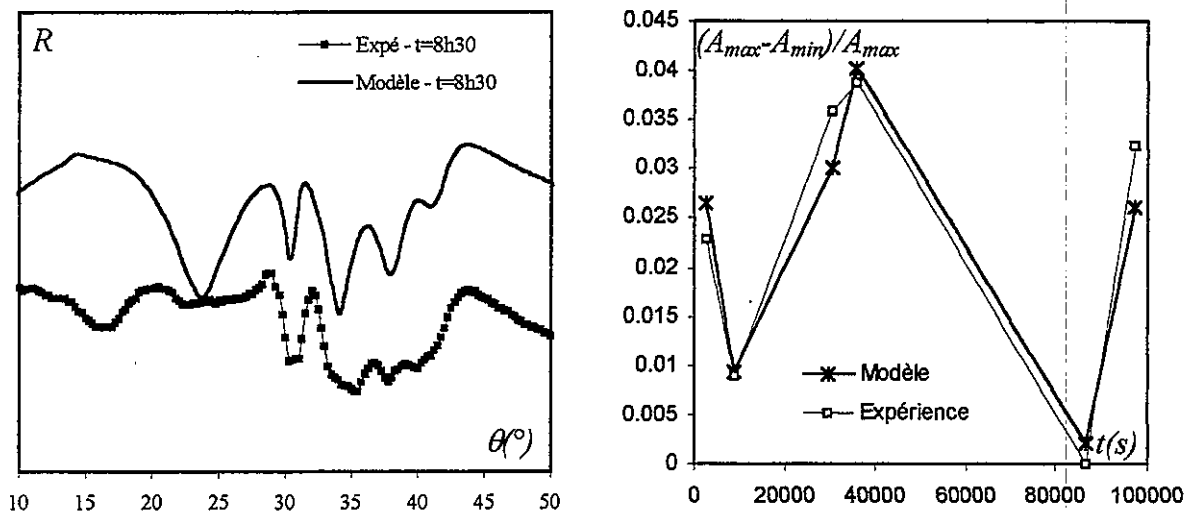


Figure 2: (a) Spectres de réflexion obtenus à 25°C sur le système PDMS A / PDMS B.

$$D_{0(\text{ajusté})} = 7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

(b) Différence d'amplitude relative entre le maximum et le minimum consécutif vers 40°.

La figure 2a montre les spectres de réflexion mesuré et calculé après 8h30 de diffusion. Les deux courbes ont été décalées en ordonnée pour permettre une meilleure lisibilité.

Si les variations d'amplitudes sur les courbes théoriques et expérimentales peuvent paraître différentes, on obtient cependant une bonne corrélation sur les positions angulaires des maxima et minima successifs pour les angles supérieurs à 25°.

Nous avons montré dans un article précédent ⁽⁵⁾ que les extrema visibles sur les courbes de réflexion $R = f(\theta)$ traduisent les interférences constructives (maxima) ou destructives (minima) à l'infini entre les ondes constitutives du faisceau ultrasonore réfléchi. En effet, au passage de chaque interface prennent naissance des ondes réfléchies et transmises de nature transversale (cisaillement) et/ou longitudinale (compression) ; la recombinaison de toutes ces ondes déphasées les unes par rapport aux autres conduit à la figure d'interférences présentée sur la figure 2a.

Les courbes de réflexion, tant théoriques qu'expérimentales, ne montrent pas de variations significatives au cours du temps sauf dans la région d'angle proche de 40° .

L'évolution dans ce domaine angulaire peut être quantifiée en calculant les variations de l'écart relatif entre les amplitudes du maximum (A_{\max}) et du minimum (A_{\min}) consécutif (figure 2b). Un ajustement sur cette figure conduit à la valeur $D_o = 7.10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

De ce coefficient ajusté peut être déduite une allure du profil de diffusion après 8h30 (figure 3), qui fait ressortir un profil dissymétrique traduisant la plus grande facilité de migration des chaînes courtes dans la matrice des chaînes longues qu'inversement. Ce profil nous renseigne sur l'épaisseur effective de l'interphase.

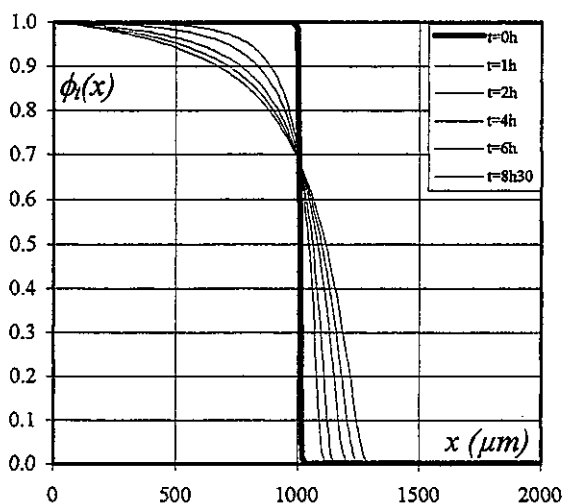


Figure 3 : Profil de diffusion de PDMS A/PDMS B à 25°C après 8h30, pour $D_o = 7 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

2 – Calcul théorique de D_o

Le coefficient de diffusion mutuelle D_o peut être calculé théoriquement.

Le modèle de Rouse appliqué au PDMS B (puisque $N_B < N_e$) conduit à $D_B = 30 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ alors que D_A se calcule sur la base de la théorie de la reptation corrigée du terme de relaxations de contraintes : $D_A = 9 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; on aboutit à une valeur de D_o de $15 \cdot 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

3 – Discussion

Cette valeur est supérieure à celle déterminée précédemment par ajustement. Deux explications peuvent être proposées pour rendre compte de cet écart :

■ Les masses volumiques des produits A et B étant légèrement différentes et le produit le plus dense se situant initialement en dessous, les forces de gravité ont tendance à s'opposer au processus de diffusion. Le coefficient de diffusion réel est donc supérieur au coefficient mesuré.

■ D'autre part, l'établissement du profil de diffusion repose sur l'hypothèse de chaînes suffisamment longues, ce qui conduit à effectuer une correction sur la mobilité de la chaîne. Celle-ci sera diminuée d'un facteur N_B / N_e par rapport à celle du monomère. Or la condition de chaînes longues est moins bien vérifiée pour B que pour A ($N_B < N_e$). En conséquence, la valeur théorique de D_0 serait plus faible que celle calculée précédemment.

Compte tenu de ces remarques, l'accord entre les deux valeurs du coefficient de diffusion mutuelle peut être considéré comme satisfaisant.

V – CONCLUSION

Nous avons présenté ici une technique originale de détermination du coefficient d'interdiffusion par réflexion d'ultrasons sur un échantillon fondu constitué de deux polymères de même nature chimique mais de tailles très différentes. Les résultats obtenus sont proches des valeurs déduites de la théorie de la reptation et du modèle de Rouse. On aboutit alors à un profil de diffusion dissymétrique, très raide du côté des courtes chaînes. L'évolution au cours du temps de ce profil nous permet d'évaluer les variations d'épaisseur de l'interphase.

REFERENCES

- (1) **Ferry J.D.** (1980) Viscoelastic properties of polymer. Third Edition. *John Wiley and Sons, Inc.*
- (2) **Brekhovskikh L.M.** (1980) Waves in layered media. Second Edition. *Academic Press Inc, New York.*
- (3) **Brochard F., Jouffroy J., Levinson P.** (1983) Diffusion mutuelle de chaînes polymères courtes dans un système de chaînes longues. *Journal de Physique – Lettres* 44 , L455-L460.
- (4) **Von Seggern J., Klotz S., Cantow H.J.** (1991) Reptation and constraint release in linear polymer melts. An experimental study. *Macromolecules* 24, 3300-3303.
- (5) **Juliac E., Arman J., Harran D.** (1998) Ultrasonics interferences in polymer plates. *Journal of Acoustical Society of America.* 104 (3) 1232-1241.

PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET OPTIQUES DE SOLUTIONS MICELLAIRES PRESENTANT DU RHEOEPASSISSEMENT.

S. LEROUGE, V. HARTMANN, J.P. DECRUPPE, R. CRESSELY

Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces, Groupe Rhéophysique des Colloïdes
Université de Metz-Institut de Physique
1 Bvd Arago 57078 METZ

RESUME

On présente dans ce travail expérimental, de façon comparative, les résultats rhéologiques et optiques (biréfringence d'écoulement : angle d'extinction et intensité de la biréfringence) correspondant à des solutions micellaires présentant du rhéoépaississement. Le surfactant cationique utilisé est le CTAB en présence de NaSal. L'étude est faite en maintenant fixe le rapport des concentrations en surfactant et en sel mais en faisant varier la température. Les résultats expérimentaux obtenus montrent une bonne corrélation entre les évolutions des courbes rhéologiques et optiques. Ils indiquent l'apparition et l'orientation, à partir d'un gradient critique, de structures importantes induites par le cisaillement.

ABSTRACT

In this experimental work, we compare the rheological and optical (birefringence intensity and extinction angle) measurements performed on a micellar solution which shows the phenomenon of shear-thickening. The cationic surfactant and the salt which are used for this survey, are respectively the cetyltrimethylammonium bromide and the sodium salicylate. The concentration ratio CTAB/NaSal is kept constant, whereas the temperature varies. The experimental results obtained in this work, show a good correlation between the evolutions of the rheological and optical curves. They indicate that large shear induced structures appear and orientate oneself above a critical shear rate.

1. INTRODUCTION

Si le phénomène de rhéofluidification est très fréquent, celui de rhéoépaississement, c'est-à-dire l'apparition d'une augmentation de la viscosité apparente au-delà d'un gradient critique γ_c , nécessite des conditions beaucoup plus restrictives. Ce phénomène peut se manifester avec des solutions micellaires [1] et il semble être relié au phénomène de réduction de frottement souvent présenté par ces solutions. La rhéologie des solutions aqueuses de surfactants cationiques a été étudiée de façon intensive depuis plus de vingt ans. Si globalement le comportement linéaire est bien compris, il n'en est pas de même en ce qui concerne certaines propriétés non linéaires. Le phénomène de rhéoépaississement reste actuellement un sujet de controverses et de nombreuses questions se posent encore quant aux mécanismes de formation ainsi qu'à la nature précise des structures induites (SIS) par l'écoulement de cisaillement. La présence et l'importance du phénomène de

rhéoépaississement dépend de nombreux paramètres : la nature du surfactant, celle du sel ajouté (minéral ou organique), de leurs concentrations (absolues ou relatives), de la force ionique, de la géométrie des cellules de cisaillement... Les effets électrostatiques semblent importants pour ces surfactants cationiques en présence de sel (il faut toutefois remarquer que des SIS ont été observées à l'aide de surfactants non ioniques [2]) . Le problème est donc complexe et différents modèles et explications ont été proposées au cours des dernières années pour expliquer la formation et la nature des structures induites par l'écoulement. Très récemment, par exemple, Liu et Pine [3] en utilisant une nouvelle technique de visualisation de diffusion de lumière, ont suggéré que le rhéoépaississement correspondrait à une gélification induite par le cisaillement (hypothèse déjà proposée) suivie par une fracture du gel.

Les difficultés rencontrées dans les tentatives d'explication concernant la nature exacte et les mécanismes précis mis en jeu lors de l'apparition des phénomènes de rhéoépaississement montrent l'intérêt que présente la réalisation de nouvelles expériences, conduites à l'aide de différentes techniques, dans des conditions bien définies avec des systèmes micellaires présentant clairement ce phénomène [4]. Dans ce travail, nous avons étudié à différentes températures, une solution de CTAB en présence de NaSal, le rapport des concentrations en surfactant et en sel étant maintenu constant. Nous corrélons les résultats obtenus par des mesures rhéologiques à ceux donnés par la technique de biréfringence d'écoulement (B.E.) . On montre que ces deux techniques donnent des résultats cohérents.

2. PRODUIT ET TECHNIQUES DE MESURE

a) Solution étudiée

Le surfactant utilisé est un surfactant cationique bien connu , le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) . Le sel ajouté est également très classique pour ce type d'études ; c'est le salicylate de sodium (NaSal) . Les concentrations désirées sont obtenues par pesées. Dans l'étude présentée ici, où l'on a fait varier la température, tous les résultats de mesures correspondent à une concentration de 0.05M en CTAB et de 0.016M en NaSal. On a soigneusement vérifié l'état des solutions après les différentes expériences. Les résultats donnés ici correspondent à des solutions apparemment "inaltérées" après le cisaillement (le produit est transparent, sans bulles ni mousse) .

b) Rhéologie

Les comportements rhéologiques non linéaires des solutions (aux différentes températures) ont été étudiés à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL 100 opérant à contrainte imposée. Un dispositif cône-plan (0.5° et 4 cm de diamètre) a été utilisé. Les mesures réalisées ont été effectuées à l'équilibre.

c) Biréfringence d'écoulement (B.E.)

Les observations qualitatives de tout le champ d'écoulement ainsi que les mesures quantitatives de l'orientation du milieu en écoulement (reliée à l'angle d'extinction) et de l'intensité de l'anisotropie optique induite (intensité de la B.E.) ont été réalisées à l'aide d'une cellule de Couette à cylindres coaxiaux, le cylindre intérieur étant mobile. L'entrefer est de 1.5 mm et la hauteur de la cellule de 73 mm. Les mesures ont été également réalisées à l'équilibre, le temps nécessaire à leur obtention, à gradient constant, pouvant être de l'ordre de plusieurs dizaines de minutes.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

a) Rhéologie non linéaire

Sur la figure 1 on a représenté, en coordonnées semi-logarithmiques, l'évolution de la viscosité apparente de la solution en fonction du gradient de vitesse pour cinq températures comprises entre 20 et 28 °C. Pour toutes les températures explorées ici, la solution manifeste de façon nette (et reproductible) le phénomène de rhéoépaississement. Après une plage correspondant à une viscosité apparente η_0 sensiblement constante (domaine newtonien), pour des valeurs du gradient de vitesse supérieures à une valeur critique γ_c , cette viscosité augmente avec γ , passe par un maximum puis décroît. On peut remarquer que les caractéristiques du rhéoépaississement (γ_c , amplitude du phénomène, ...) dépendent fortement de la température. Il est à noter néanmoins qu'aux gradients élevés, toutes les courbes se superposent pratiquement et correspondent ainsi à une partie commune unique. La figure 1 montre clairement que , logiquement la viscosité newtonnienne η_0 diminue avec la température, γ_c augmente avec elle, mais qu'aux températures élevées, le phénomène de rhéoépaississement a tendance à disparaître. Souvent, ces phénomènes sont mis en évidence avec des solutions diluées ayant une viscosité η_0 peu différente de celle du solvant. Ici, la concentration en surfactant est relativement élevée, et par exemple à 20°C, la viscosité η_0 est plus de 25 fois celle du solvant.

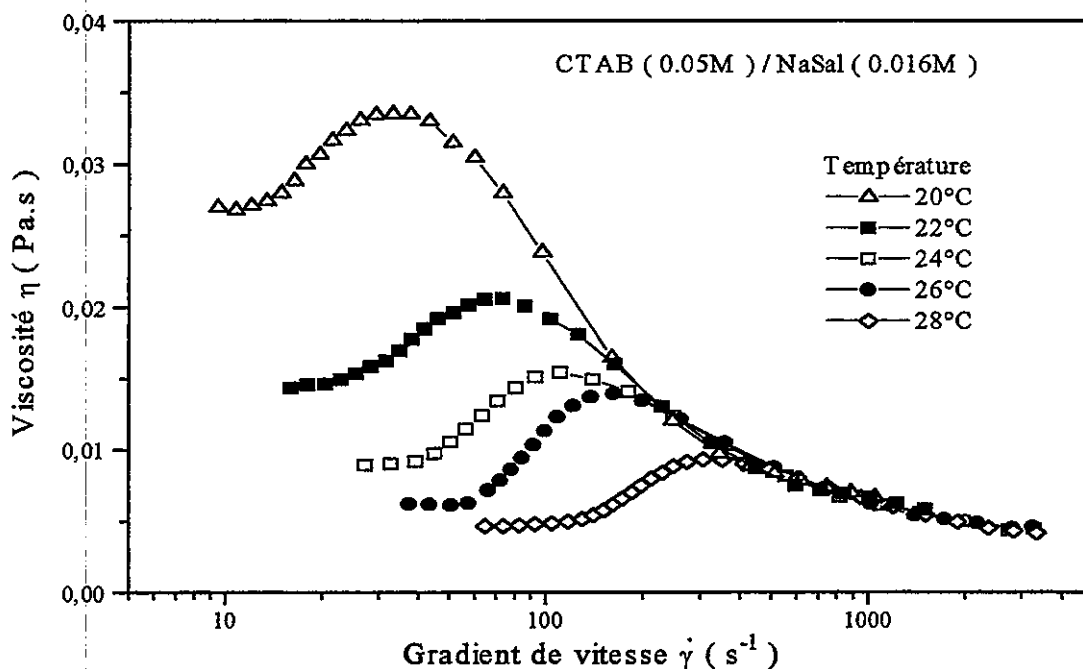


Figure 1 : évolution de la viscosité apparente en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

b) Biréfringence d'écoulement

L'étude expérimentale de la B.E. dans le plan d'écoulement (perpendiculairement aux génératrices des cylindres) permet de déterminer l'orientation du milieu en écoulement (s'il est anisotrope) qui est caractérisée par l'angle d'extinction χ qui est l'angle minimum que

font, en un point, la direction des lignes de courant (circulaires) et celle caractérisant l'orientation de l'axe des "particules" créant l'anisotropie du milieu en écoulement.

La figure 2 représente les variations de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse pour trois températures. L' évolution de l'angle d'extinction montre que celui-ci reste d'abord constant et égal à 45° (ce qui correspond, à la limite, à un milieu isotrope comme le montre la théorie) avant de décroître de façon abrupte, et cela d'autant plus rapidement que la température est plus faible. Cet angle tend ensuite vers une valeur constante faible mais légèrement différente de zéro. L'apparition d'une anisotropie dans le milieu en écoulement, révélée par l'orientation de ce-dernier sous l'effet du cisaillement, se manifeste pour un gradient d'autant plus faible que la température est plus basse.

Sur la figure 3, on a cette fois représenté la variation de l'intensité de la B.E. (intensité de l'anisotropie optique induite par l'écoulement) pour les mêmes températures. Les mesures optiques réalisées ici indiquent clairement que l'intensité de la B.E. ne commence à croître de façon significative qu'au-delà d'une valeur de gradient qui augmente très progressivement avec la température.

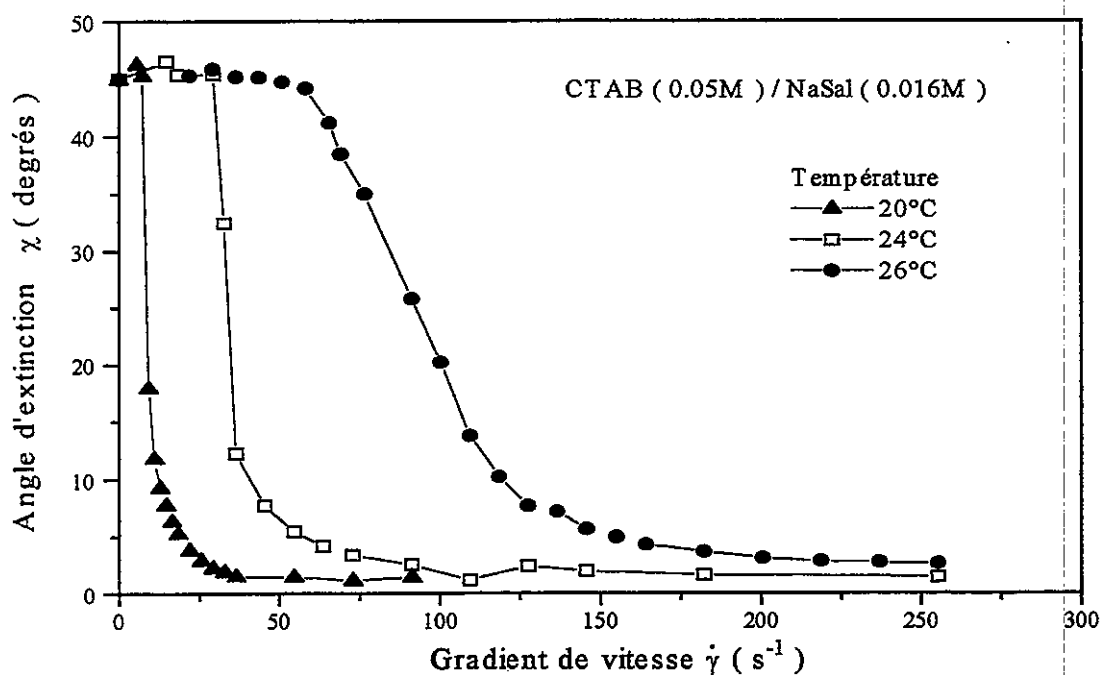


Figure 2 : variation de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

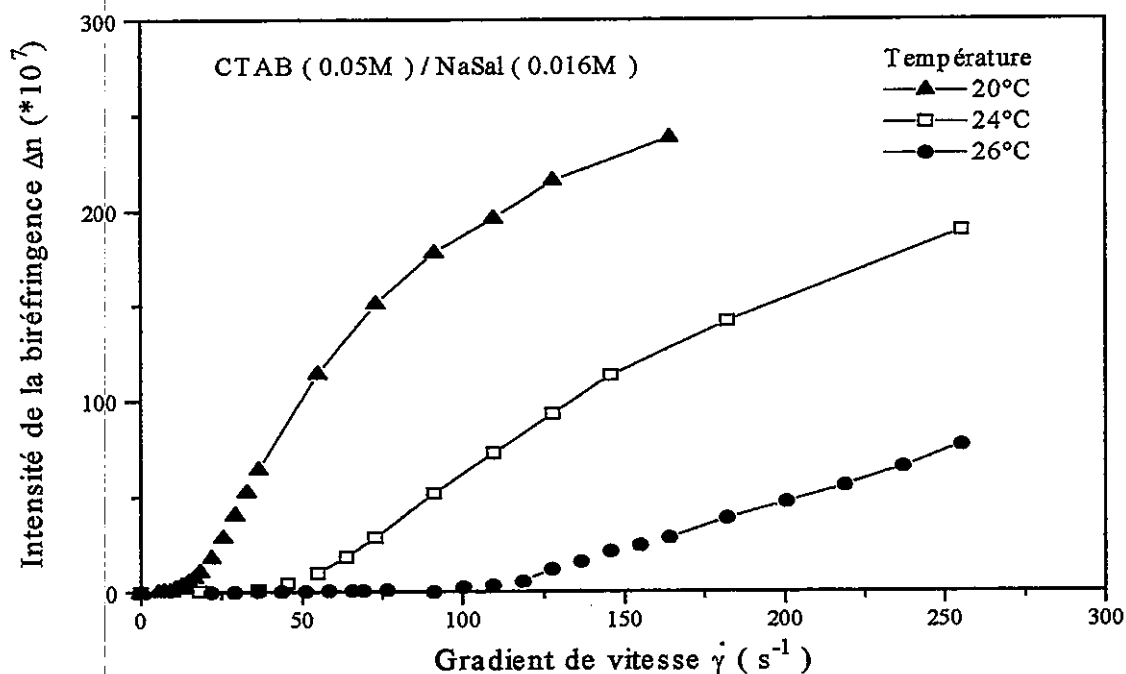


Figure 3 : évolution de l'intensité de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

c) Corrélations entre les propriétés rhéologiques et optiques

Les résultats des mesures rhéologiques et optiques présentés ici indiquent que pour des faibles valeurs de gradients de vitesse, le milieu reste sensiblement isotrope. La viscosité est de type newtonien, l'angle d'extinction est très voisin de la valeur théorique limite de 45° attendue dans ce cas et l'intensité de la biréfringence reste extrêmement faible. Par contre, au-delà d'un gradient critique $\dot{\gamma}_c$, on note un changement d'évolution très marqué. La viscosité apparente augmente, l'angle d'extinction chute et l'intensité de la B.E. croît. Sur la figure 4, on a représenté pour une température $T = 26^\circ\text{C}$, les évolutions comparatives de la viscosité apparente, de l'angle d'extinction et de l'intensité de la B.E. en fonction du gradient de vitesse. On constate que le gradient critique est pratiquement le même en ce qui concerne les deux premières courbes. Il semble légèrement plus important pour la troisième, mais il faut remarquer que l'intensité de la B.E. étant très faible aux petits gradients, le départ de la croissance est difficile à quantifier de façon précise. On peut donc dire, qu'aux incertitudes de détermination près, les trois gradients critiques déterminables à partir des mesures rhéologiques et optiques sont pratiquement les mêmes.

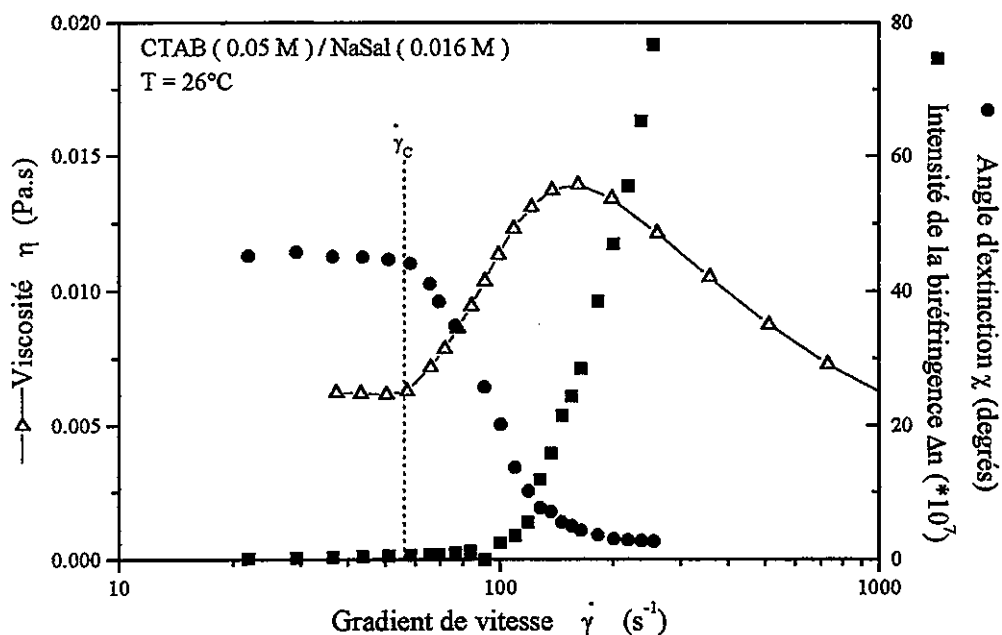


Figure 4 : évolutions comparatives de la viscosité apparente, de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse.

4. CONCLUSION

Le travail présenté ici montre, pour une solution micellaire cationique présentant du rhéoépaississement, l'influence très importante de la température. Le phénomène ne se manifeste, de façon sensible, en général que pour une température comprise entre deux limites. Le gradient critique γ_c caractérisant l'apparition du rhéoépaississement augmentant avec la température, sa mise en évidence expérimentale peut correspondre à une valeur trop élevée de γ , inaccessible avec le rhéomètre utilisé. La valeur de la viscosité à gradient nul η_0 diminuant avec la température, γ_c augmentant, et comme aux gradients élevés les courbes pour les différentes températures se superposent, le phénomène aux hautes températures a tendance à disparaître (comme le montre la figure 1 pour $T=28^\circ\text{C}$). Aux trop faibles températures, le produit peut, ce qui se présente souvent, précipiter. Indépendamment de ce problème, lorsque la température diminue la viscosité η_0 augmente, masquant ainsi le rhéoépaississement. Les comparaisons entre les résultats des mesures rhéologiques et optiques (de biréfringence d'écoulement) montrent que pour les températures explorées au cours de ce travail, il existe une bonne corrélation entre les évolutions des différentes courbes en fonction du gradient de vitesse. Elles traduisent l'apparition, de façon continue, à partir de $\gamma=\gamma_c$, de structures massives s'orientant facilement dans l'écoulement, et cela d'autant plus que la température est faible. Le temps nécessaire à l'établissement "stable" des structures (mesures à l'équilibre) semble sensiblement plus important pour les mesures optiques que pour les mesures rhéologiques. Cela semble impliquer des caractéristiques de structure "fine" lente à s'établir, difficilement accessible à l'aide des mesures rhéologiques, mais se manifestant

optiquement. Des études complémentaires réalisées en associant d'autres techniques expérimentales couplées à des approches théoriques appropriées semblent encore nécessaires pour espérer avoir une bonne compréhension des mécanismes de formation et de la nature précise des structures induites se manifestant lors du rhéoépaississement.

5. REFERENCES

- [1] H. Rehage, I. Wunderlich, H. Hoffmann, Shear induced phase transitions in dilute aqueous surfactant solutions, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 72 (1986) 51-59.
- [2] Y. Hu, E.F. Matthys, *J. Rheol.* 41, 151-166 (1997) .
- [3] C.H. Liu, D.J. Pine, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2121-2124 (1996) .
- [4] V. Hartmann, Thèse (références incluses) , Université de Metz (1997) .

SOLUTIONS MICELLAIRES RHEOFLUIDIFIANTES :
CORRELATIONS ENTRE LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES ET OPTIQUES.
INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

C. HUMBERT, V. HARTMANN, J.P. DECRUPPE, R. CRESSELY
Laboratoire de Physique des Liquides et Interfaces, Groupe Rhéophysique des Colloïdes,
Université de Metz - Institut de Physique
1 Bd Arago 57078 METZ

RESUME

Certaines solutions micellaires, rhéofluidifiantes, ont la propriété particulière de présenter un plateau de contrainte. Entre deux gradients de vitesse critiques, la contrainte reste constante. Dans ce travail on a étudiée une solution de CTAB 0.1M en présence de NaSal 0.035M qui présente ce type de comportement. Pour cette solution on a comparé les évolutions des propriétés de rhéologie et d'anisotropie optique (l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence) induites par l'écoulement en fonction du gradient de vitesse. L'étude a été réalisée à différentes températures. On montre que l'apparition du plateau des contraintes est corrélée de façon satisfaisante aux évolutions des propriétés optiques du milieu.

ABSTRACT

Several micellar solutions are shear thinning and present a particular evolution of the shear stress which keep a constant value between two critical values of the shear rate. In this work we have studied such a solution made of CTAB and NaSal respectively at a concentration of 0.1 and 0.035M. We compared the rheological properties and anisotropies properties (extinction angle and birefringence intensity) induce by the shear rate. This study has been performed at different temperatures. We show that the beginning of the stress plateau is well correlated with the variation of the optical properties of the flowing medium.

1. INTRODUCTION

La rhéologie des solutions micellaires a suscité au cours des dernières années un grand intérêt. Il est bien connu et admis que lorsque la concentration en surfactant est suffisante (le plus souvent en présence de sel) la croissance micellaire conduit à la formation de longues micelles vermiculaires dont les solutions viscoélastiques présentent de grandes analogies avec les solutions de polymères. Une différence essentielle néanmoins existe: ces chaînes vermiculaires peuvent continuellement se casser et se reformer, ce qui a fait qualifier ces entités de "polymères vivants". Comme pour les polymères ordinaires de grandes masses, on peut s'attendre à ce que les solutions micellaires présentent des propriétés rhéofluidifiantes, la viscosité apparente diminuant avec le gradient de vitesse. Dans certaines conditions il est possible d'observer dans un domaine de gradients de vitesse compris entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$ une décroissance linéaire de la viscosité avec une pente -1 (en coordonnées log-log). Cela

correspond à l'existence d'un plateau de contrainte ($\sigma = cste = \sigma_c$) compris entre deux gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$ dans la représentation de la contrainte en fonction du gradient de vitesse. Des interprétations ont été recherchées pour expliquer cette évolution. La théorie de Cates et coll. [1,2] prévoit que cette contrainte critique σ_c serait liée à G_0 (le module élastique de la solution) par $\frac{\sigma_c}{G_0}=0.67$. Pour $\dot{\gamma}$ compris entre $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$, le système en écoulement présente des bandes de cisaillement soumises à des gradients de vitesse différents [3]. A mesure que le gradient de vitesse macroscopique imposé, par la rotation du cylindre tournant, augmente la proportion de solution la plus fortement cisailée croit jusqu'à occuper finalement, pour $\dot{\gamma}_{2c}$, tout l'entrefer. Dans ce travail expérimental nous comparons les résultats de mesures rhéologiques, effectuées à différentes températures, à des mesures de biréfringence d'écoulement (B.E.). Ces dernières permettent de caractériser, pour tout gradient de vitesse, à l'aide de deux paramètres χ et Δn , l'anisotropie optique du milieu induite par le cisaillement. Le premier, χ , l'angle d'extinction, définit l'orientation du milieu anisotrope par rapport à la direction de la ligne de courant passant par le point d'observation. Le second, Δn , l'intensité de la biréfringence (au même point) caractérise l'importance de l'anisotropie. Les résultats présentés ici, pour une solution de CTAB 0.1M en présence de NaSal 0.035M, à différentes températures, permettent de corréler correctement les propriétés rhéologiques et optiques de cette solution micellaire de surfactant cationique

2. PRODUITS ET TECHNIQUES DE MESURE

a) Solution étudiée

Le surfactant et le sel utilisés dans ce travail sont souvent employés dans les études portant sur les comportements sous écoulement de solutions de surfactants cationiques [4]. Le surfactant est le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le sel organique le salicylate de sodium (NaSal). Les concentrations voulues sont obtenues par pesées. On présente ici, en faisant varier la température, les résultats correspondant à une solution aqueuse de concentration 0.1M en CTAB et 0.035M en NaSal.

b) Rhéologie

Les comportements rhéologiques, aux différentes températures, sont étudiés à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL 100 opérant à contrainte imposée. Un dispositif cône-plan (0.5° et 4 cm de diamètre) a été utilisé. Les mesures réalisées ont été effectuées à l'équilibre.

c) Biréfringence d'écoulement (B.E.)

Les observations qualitatives de tout le champ d'écoulement ainsi que les mesures quantitatives ponctuelles de l'orientation du milieu en écoulement (angle d'extinction χ) et de l'intensité de l'anisotropie optique induite par le cisaillement (l'intensité de la biréfringence Δn) ont été réalisées à l'aide d'une cellule de Couette à cylindres coaxiaux, le cylindre intérieur étant mobile. La hauteur de la cellule est de 10mm. L'entrefer est de 1.5mm. Les mesures présentées correspondent également à des mesures à l'équilibre (nécessitant, parfois, des temps d'attente importants).

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

a) Rhéologie non linéaire

Sur la figure 1 on a représenté, en coordonnées bi-logarithmiques, l'évolution de la contrainte σ en fonction du gradient de vitesse pour cinq températures comprises entre 28 et 36°C. Les courbes présentées montre clairement le plateau de contrainte $\sigma = \sigma_c$ (domaine II limité par $\dot{\gamma}_{1c}$ et $\dot{\gamma}_{2c}$) pour les faibles températures. A mesure que la température s'élève, $\dot{\gamma}_{1c}$ caractérisant le début du plateau augmente nettement, alors que $\dot{\gamma}_{2c}$ ne varie que faiblement. Cela implique que la "longueur" du plateau diminue avec la température. Simultanément, le passage du domaine I au domaine II se fait de plus en plus progressivement. Le plateau du domaine II est de moins en moins bien défini et tend même a disparaître avec l'augmentation de la température. Dans le domaine III, pour $\dot{\gamma} > \dot{\gamma}_{2c}$ les différentes courbes correspondants aux différentes températures semblent pratiquement se superposer.

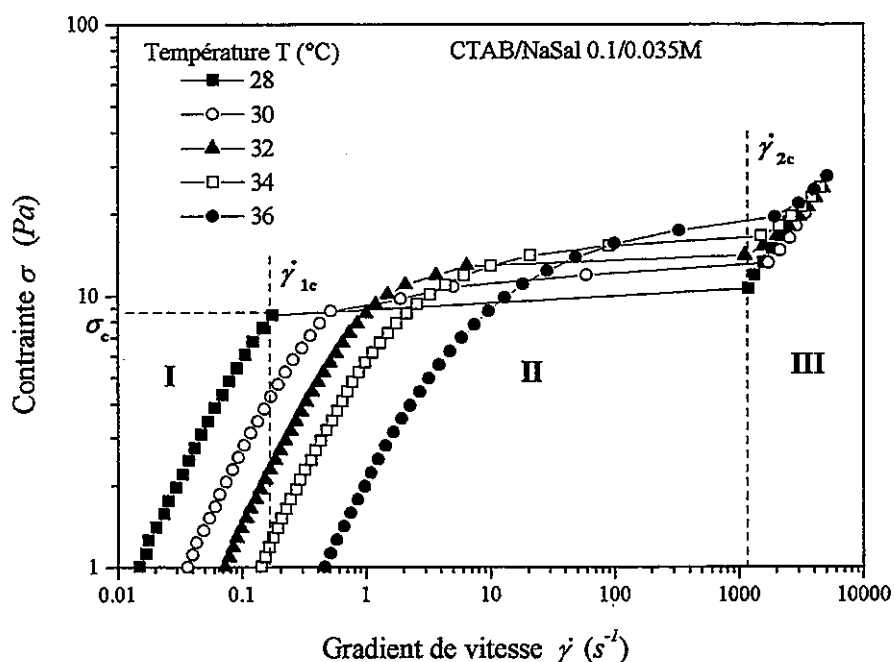


Figure 1: Evolution de la contrainte en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures (contrainte critique σ_c et gradients de vitesse critiques $\dot{\gamma}_{1c}$, $\dot{\gamma}_{2c}$ pour $T=28^\circ\text{C}$).

b) Biréfringence d'écoulement (B.E.)

La B.E est étudiée et mesurée dans le plan d'écoulement (perpendiculairement aux génératrices des cylindres). Cette direction d'observation permet de déterminer l'orientation du milieu en écoulement lorsqu'il est anisotrope, c'est à dire l'angle d'extinction χ . La figure 2 représente l'évolution de χ en fonction du gradient de vitesse pour les différentes températures envisagées dans ce travail. A gradient de vitesse presque nul, conformément aux théories relatives à l'orientation des particules dans un écoulement de cisaillement, χ tend vers 45° . On remarque que lorsque le gradient de vitesse augmente, χ diminue, d'autant plus rapidement que la température est plus basse, pour atteindre une valeur plateau χ_p très différente de zéro

et d'autant plus élevée que la température est plus faible. La figure 4 montre l'évolution de χ_p en fonction de la température (lorsque le plateau est bien défini).

La figure 3 présente l'évolution de l'intensité de la biréfringence Δn en fonction du gradient de vitesse pour les mêmes températures. Les courbes mettent clairement en évidence, pour les trois plus faibles températures, l'existence d'une saturation de l'intensité de la biréfringence correspondant à une valeur plateau Δn_p . Pour des valeurs plus élevées de la température, les gradients de vitesse atteints ne permettent pas de mettre en évidence un tel plateau. Sur la figure 4, on a également représenté l'évolution de Δn_p en fonction de la température. La valeur correspondante est d'autant plus élevée que la température est plus grande.

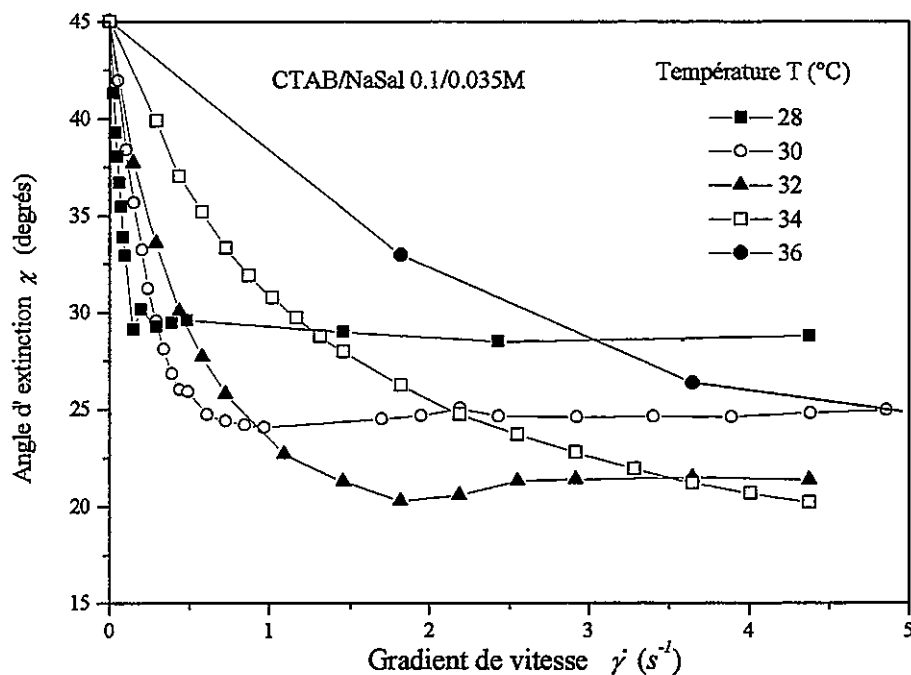


Figure 2: Evolution de l'angle d'extinction en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

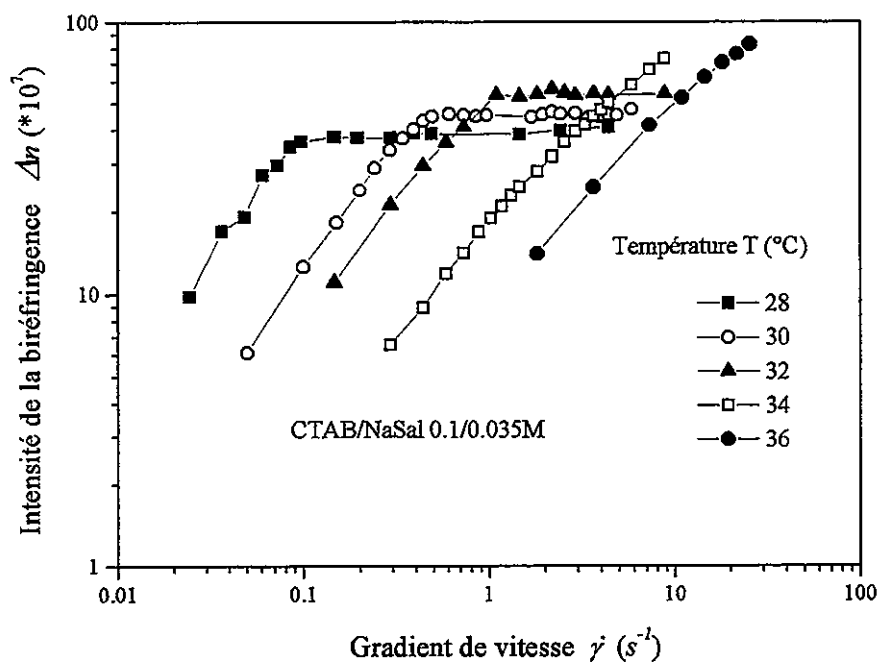


Figure 3: Evolution de l'intensité de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse pour différentes températures.

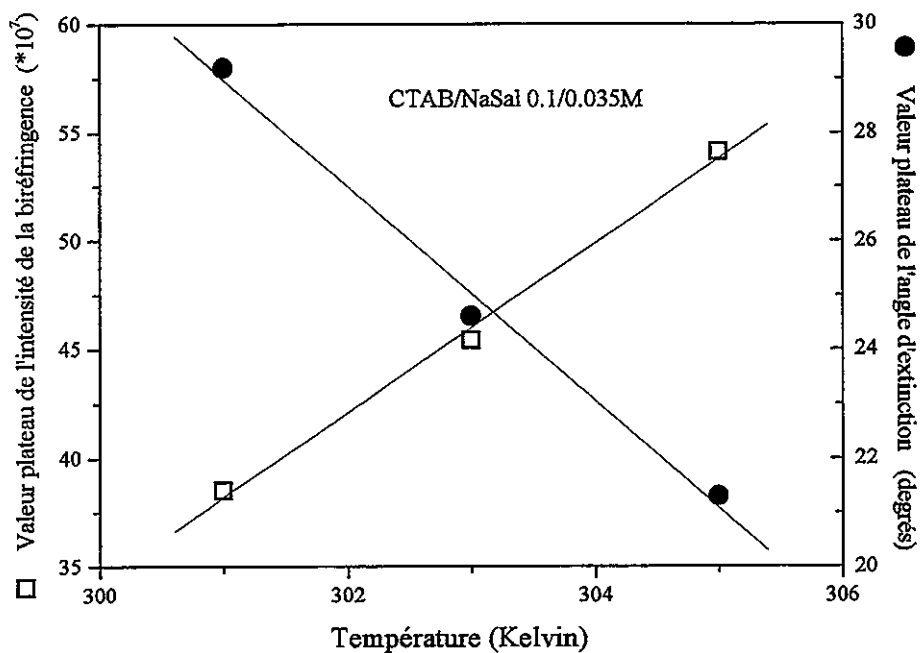


Figure 4: Valeur plateau pour l'intensité de la biréfringence et l'angle d'extinction en fonction de la température.

c) Corrélation entre les propriétés rhéologiques et optiques

Les résultats des mesures rhéologiques et optiques sont dans une première partie (I), pour les faibles gradients de vitesse ($< \dot{\gamma}_{1c}$), en accord avec les théories de l'orientation des particules. Les différentes mesures montrent que, pour un gradient de vitesse critique, dépendant de la température, pour le système étudié ici, se produit une cassure nette dans l'évolution des courbes de la contrainte, de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence.

Sur la figure 5 on a, pour une température fixée à 28°C, représenté les évolutions comparatives de la contrainte, de l'angle d'extinction et de l'intensité de la biréfringence en fonction du gradient de vitesse. Cette figure montre qu'il existe une bonne corrélation en ce qui concerne le gradient critique $\dot{\gamma}_{1c}$ caractérisant les changements d'évolution correspondant aux débuts des plateaux. La figure 6 représente une photographie de tout le champ d'écoulement (de tout l'entrefer, alors que les mesures quantitatives sont faites ponctuellement à l'aide d'un laser) pour $\dot{\gamma} \approx 1s^{-1}$ appartenant au domaine II. On constate, clairement, sur le cliché, comme l'avait montré pour la première fois Decruppe et coll. [5], que ce type de visualisation permet la mise en évidence de l'existence de bandes de cisaillement (prédites théoriquement). La bande brillante correspond à une zone très fortement cisailée et la couche sombre correspond à une région de liquide plus faiblement cisailée. Lorsque le gradient de vitesse macroscopique apparent imposé augmente, la largeur de la bande brillante croît au détriment de la bande sombre. La bande brillante apparaît pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{1c}$ et envahirait tout l'entrefer pour $\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_{2c}$. On a pu vérifier, optiquement, que la bande brillante est elle même formée de sous bandes. Il est important de noter que toutes les mesures quantitatives de B.E. ont été effectuées en un point de l'entrefer appartenant à la bande sombre.

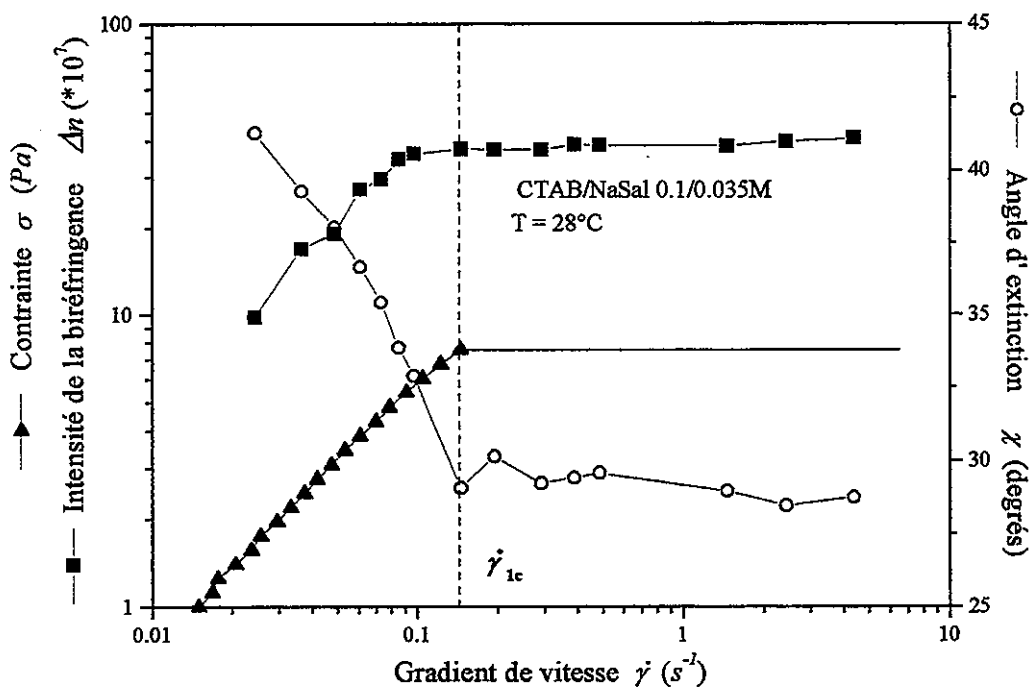


Figure 5: Evolutions comparatives en fonction du gradient de vitesse, pour une température fixée à 28°C, de l'angle d'extinction, de l'intensité de la biréfringence et de la contrainte.

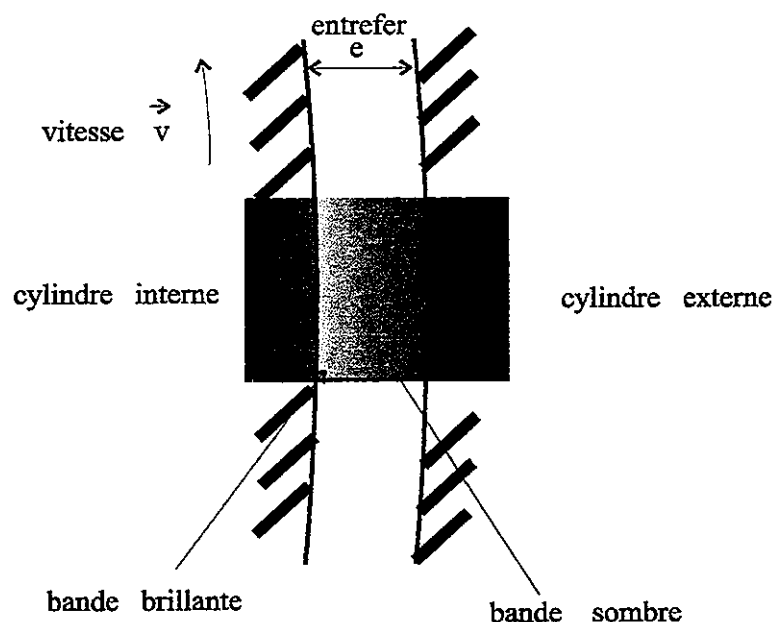


Figure 6: Biréfringence d'écoulement : vue globale de l'entrefer de la cellule de Couette placée entre polariseur et analyseur croisés (solution de CTAB/NaSal 0.1/0.035M à 28°C, $\dot{\gamma} \approx 1s^{-1}$).
 N.B. les mesures quantitatives sont effectuées dans la bande sombre.

4. CONCLUSION

Le travail présenté montre l'influence de la température sur les propriétés rhéologiques et optiques d'une solution micellaire présentant des bandes de cisaillement. L'existence d'un plateau de contrainte a été corrélée à l'apparition d'une valeur de saturation aussi bien pour l'angle d'extinction que pour l'intensité de la biréfringence: au delà d'un gradient de vitesse critique l'intensité de la biréfringence et l'orientation du milieu anisotrope ne varie pratiquement plus. L'explication la plus simple serait d'envisager que la "nature" du milieu, dans ce domaine n'évolue pratiquement plus. Les observations globales du champ d'écoulement montrent qu'une structure en bande s'établit: lorsque le gradient de vitesse augmente la proportion de solution fortement cisailé croît au détriment de la région faiblement cisailée. Des mesures complémentaires seraient néanmoins nécessaires pour obtenir des renseignements sur les concentrations existant dans les différentes bandes de cisaillement.

5. REFERENCES

- [1] Cates M.E. Mc Leish T.C.B. et Marrucci G. (1993) Europhys Lett 21,451
- [2] Spenley N.A., Cates M.E. et Mc Leish T.C.B. (1993) Non linear Rheology of wormlike micelles. Phys Rev Lett 71:939-942.
- [3] Mair R.W. et Callaghan P.T. (1996) Observation of shear banding in wormlike micelles by NMR velocity imaging. Europhys Lett 36:719-724.
- [4] Hartmann V. (1997). Thèse. Université de Metz. (Référence incluses).
- [5] Decruppe J. P., Cressely R., Makhloufi R. et Cappelaere E. (1995) Flow birefringence experiments showing a shear banding structure in a CTAB solution. Colloid Polym Sci 273:346-351

PROPRIETES THERMIQUES MECANQUES ET ELECTRIQUES DE MELANGES POLYEPOXY / POLYPYRROLE CONDUCTEURS

C. MARAVAL, A. BERNES, C. LACABANNE

Laboratoire de Physique des Polymères, Université Paul Sabatier, 31062 Toulouse Cedex

B. MEDDA

Branche Aéronautique, Aérospatiale, 31060 Toulouse Cedex 03

RESUME

L'objectif de ce travail est d'améliorer les propriétés électriques de composites structuraux à matrice Polyépoxy sans modifier ses propriétés mécaniques, par l'introduction de particules conductrices de Polypyrrole ($\sigma = 2$ S/cm). La mesure de la conductivité volumique a mis en évidence un seuil de percolation vers 11% en masse de Polypyrrole. La conductivité des mélanges après le seuil atteint 10^{-3} S/cm. L'évolution de la température de transition vitreuse, observée par AED, en fonction de la proportion de Polypyrrole dans le mélange est linéaire, ce qui traduit des interactions charges - matrice de type liaisons hydrogène. Cependant une chute de la T_g est observée pour 10 et 12%. La technique de Fluage Thermo Stimulé a été appliquée à l'analyse de la viscoélasticité. Ainsi, elle a permis d'expliquer la chute de T_g en terme de désordre local et de sites accessibles aux entités relaxantes. Il n'apparaît cependant aucune modification catastrophique des propriétés mécaniques.

ABSTRACT

The aim of this work is improvement of electric properties of structural Polyépoxy composites without alteration of mechanical properties, with introduction of Polypyrrole particles ($\sigma = 2$ S/cm). The percolation threshold is around 11 wt% of Polypyrrole particles. Conductivity, after threshold, reaches 10^{-3} S/cm. The glass transition temperature evolution is linear, a consequence of charges - matrice interactions (hydrogen bonds). However, a fall of T_g is observed at 10 and 12 wt%. The Thermo Stimulated Creep (TSCr) has been applied to the analysis of viscoelasticity. Then, the fall of T_g has been explained by local disordered and accessible site by relaxing entities. Mechanical properties are not catastrophically modified.

1 - INTRODUCTION

Ce travail, effectué en collaboration avec l'Aérospatiale, a pour but d'améliorer la protection des structures composites à matrice organique (panneaux de voilure, ailerons, volets, ...) vis à vis des charges électrostatiques et de la foudre. Il s'agit ainsi de remplacer le système actuel, grillage de bronze dont la pose est contraignante, en rendant le composite lui-même conducteur. Ainsi, la conductivité volumique statique doit être augmentée sans modifier les propriétés mécaniques.

L'objectif de ce travail est de définir l'évolution de la microstructure de la résine Polyépoxy avec l'introduction des particules de Polypyrrole. L'Analyse Enthalpique Differentielle (AED) nous permettra de suivre l'évolution d'une réponse globale. Par Fluage Thermo Stimulé (FTS), la technique des contraintes fractionnées va nous permettre d'analyser l'évolution des propriétés mécaniques à partir d'un modèle à temps de retard discrets. La mesure de la conductivité nous permettra de suivre l'évolution de la conductivité volumique statique.

2 - MATERIAUX

Les mélanges étudiés sont constitués d'une résine Polyépoxy et de particules conductrices de Polypyrrole. La résine Polyépoxy utilisée est une RTM 120 commercialisée par Hexcel Composites. C'est une formulation bicomposante : une résine (DGEBA et époxy aliphatique) désignée par Araldite LY 564, et un durcisseur (diamine aliphatique cyclique) désignée par HY 2954. Le Polypyrrole utilisé a été synthétisé par polymérisation chimique en émulsion dans de l'eau, du Chlorure de fer III, du Poly(vinyl alcool) et du le Persulfate d'Ammonium. Le dopant utilisé est le Para-Toluène-Sulfonate.

Les mélanges ainsi obtenus sont coulés dans un moule. Le cycle de cuisson utilisé est représenté sur la figure 1, il est constitué d'un palier de gélification à 120°C pendant 20min suivi d'un palier de cuisson à 145°C pendant 240min.

Les échantillons étudiés ont la forme de ruban de dimension 60x6x1 mm³ et contiennent 0, 7, 10, 13 et 17% en masse de Polypyrrole.

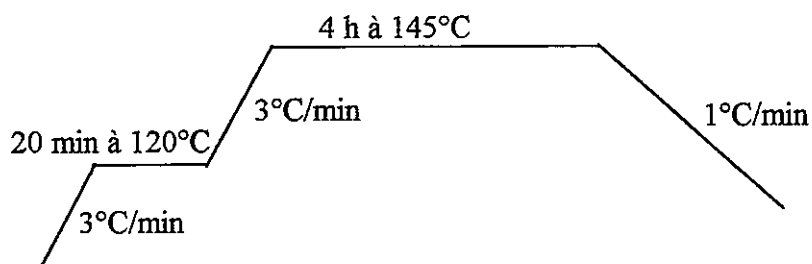


Figure 1 : Cycle de cuisson de la RTM 120 donné par Hexcel Composites

3 - METHODES

Fluage Thermo Stimulé

La technique de Fluage Thermo Stimulé (FTS) consiste à appliquer sur l'échantillon une contrainte de cisaillement σ de $2 \cdot 10^6$ Pa à la température T_0 de 170°C pendant 2min permettant aux entités mobiles que l'on souhaite étudier de s'orienter. La température de l'échantillon est ensuite abaissée sous contrainte jusqu'à une valeur T_0 de 100°C de manière à geler la déformation. Puis la contrainte est relâchée pendant 2min. Une remontée linéaire en température de 7°C/min provoque le retour à l'équilibre de l'échantillon. La déformation γ et la vitesse de déformation $\dot{\gamma}$ sont enregistrées en fonction de la température. Le principe du Fluage Thermo Stimulé est représenté sur la figure 2.

Analyse Enthalpique Différentielle

Les études par Analyse Enthalpique Différentielle (AED) ont été réalisées sur un DSC7 de Perkin Elmer. Les échantillons étudiés ont une masse de 15 à 20mg. La variation de chaleur spécifique ΔC_p est mesurée lors d'une remontée linéaire en température de 20°C/min.

Conductivité

Les deux faces de l'échantillon sont métallisées. Pour des conductivités volumiques statiques inférieure à 10^{-5} S/cm, la mesure a été réalisée par une méthode 2 pointes : une tension de 10V est appliquée entre les faces de l'échantillon et le courant résultant est mesuré par un électromètre sensible Keithley 617 (figure 3). Tandis que pour des conductivités volumiques statiques supérieure à 10^{-5} S/cm, la technique utilisée est une méthode 4 pointes : un courant de 100mA est appliqué suivant l'épaisseur de l'échantillon (sondes 1 et 3) et la différence de potentiel est mesurée entre les deux faces (sondes 2 et 4) (figure 4).

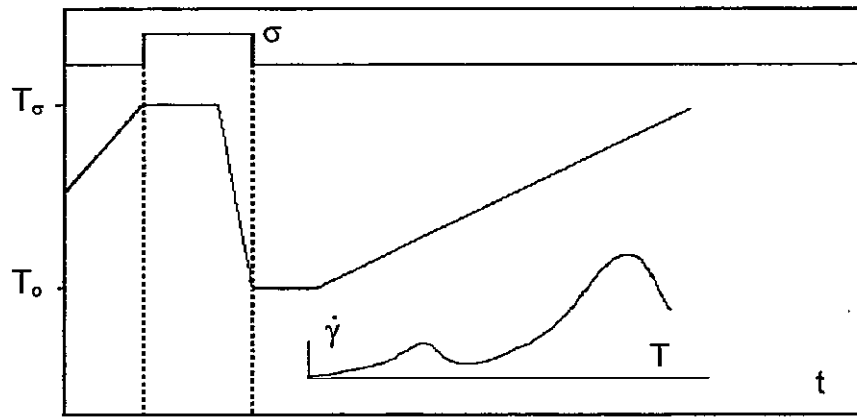


Figure 2 : Principe du Fluage Thermo Stimulé

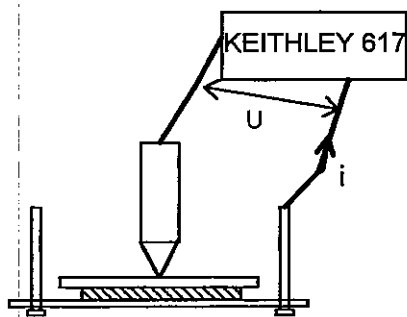


Figure 3 : Principe de la mesure 2 pointes volumiques

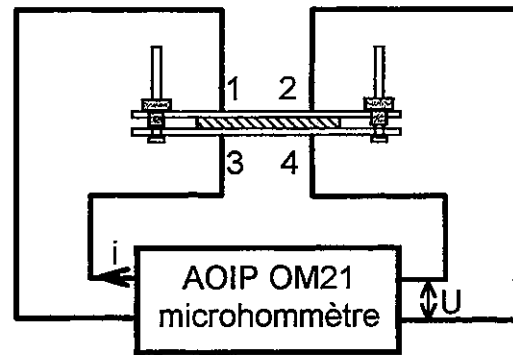


Figure 4 : Principe de la mesure 4 pointes volumiques

4 - RESULTATS

Conductivité

La conductivité des mélanges isolant / conducteur est généralement décrite par la théorie de la percolation. La variation logarithmique de la conductivité avec la proportion en masse de Polypyrrole contenue dans le mélange est représentée sur la figure 5. Le seuil de percolation obtenu est d'environ 11% en masse. Il correspond à la proportion de particules conductrices permettant d'atteindre une valeur de la conductivité de 10^{-5} S/cm [1].

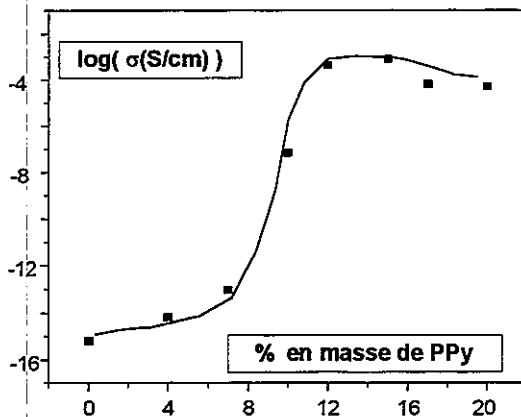


Figure 5 : Evolution de la conductivité volumique statique avec la proportion de Polypyrrole introduit dans le mélange

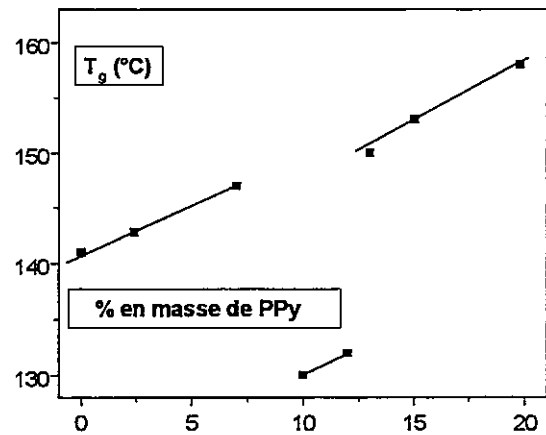


Figure 6 : Evolution de la température de transition vitreuse avec la quantité de Polypyrrole introduit dans la résine

Thermogrammes AED

Les thermogrammes d'Analyse Enthalpique Différentielle des mélanges ont été enregistrés de 80°C à 200°C. Un recuit de 1 heure à 165°C effectué auparavant, permet de stabiliser la température de transition vitreuse. L'évolution de la valeur de la température de transition vitreuse avec le pourcentage en masse de Polypyrrole est reportée sur la figure 6.

Cette figure met en évidence une variation linéaire croissante avec la proportion de Polypyrrole exceptée pour les mélanges de 10 et 12% qui ont une transition vitreuse située environ 10°C plus basse que celle mesurée dans la résine Polyépoxy.

Spectres de retard complexes

Un mode de retard, noté α , a été mis en évidence dans la zone de température de la transition vitreuse des échantillons. Il a été attribué à la manifestation anélastique de la transition vitreuse de la résine des mélanges. L'évolution de la position en température de ce mode suit celle de la température de transition vitreuse. L'intensité maximale des modes α des différents mélanges étudiés est représentée sur la figure 7. L'incertitude sur l'intensité maximale des spectres globaux, reportée sur cette figure est calculée à partir de l'erreur commise sur la valeur des dimensions de l'échantillon et sur la valeur de la contrainte appliquée.

L'intensité du mode α décroît lorsque la proportion de Polypyrrole augmente. En effet ce mode de retard a été attribué à la manifestation anélastique de la transition vitreuse de la résine dans le mélange, à dimensions égales, l'échantillon contient de moins en moins de résine quand la quantité de particules de Polypyrrole croît.

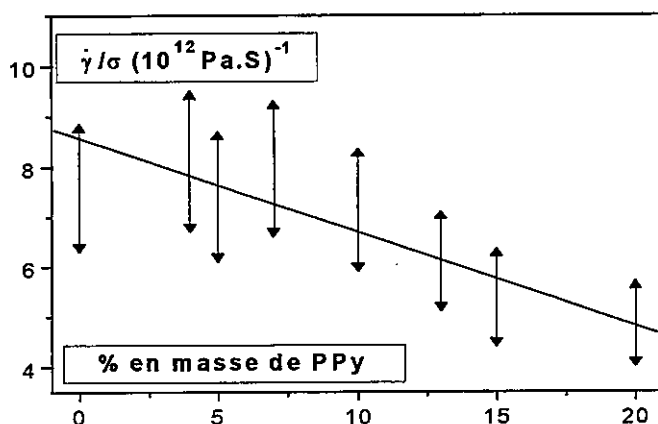


Figure 7 : Evolution de l'intensité maximale des spectres globaux avec la quantité de PPy du mélange

Structure fine des spectres de retard

Les spectres de retard du mode α sont complexes, ils traduisent l'existence d'une distribution des temps de retard. La technique des contraintes fractionnées [2] permet leur résolution expérimentale en spectres élémentaires qui sont caractérisés par un temps de retard unique.

La contrainte σ est appliquée pendant 2min à T_σ , puis supprimée à $(T_\sigma - \Delta T)$ pendant 2min. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à la température T_0 et l'enregistrement de γ et $\dot{\gamma}$ est réalisé au cours de la remontée linéaire en température (7°C/min). En déplaçant la fenêtre de contrainte (T_d ; T_σ) le long de l'axe des températures par pas de température $\Delta T=5^\circ\text{C}$ entre 100°C à 170°C, nous enregistrons un ensemble des pics élémentaires constituant le mode α .

Analyse de la structure fine

Diagramme d'Arrhénius

Chaque pic élémentaire peut être décrit dans l'hypothèse d'un temps de retard unique τ . La variation de τ en fonction de la température peut être déduite de chaque pic élémentaire par la relation :

$$\tau(T) = \frac{\gamma(T)}{\dot{\gamma}(T)} \quad (1)$$

Pour chaque pic isolé, le temps de retard obéit à une loi de type Arrhénius :

$$\tau(T) = \tau_o \exp \frac{\Delta H}{RT} \quad (2)$$

où ΔH est l'enthalpie d'activation, τ_o , le facteur pré-exponentiel et R , la constante des gaz parfaits.

D'après la théorie des états activés d'Eyring [3], le temps de retard correspondant au franchissement d'une barrière d'enthalpie libre ΔG peut s'écrire :

$$\tau(T) = \frac{h}{kT} \exp \frac{\Delta G}{RT} = \frac{h}{kT} \exp -\frac{\Delta S}{R} \exp \frac{\Delta H}{RT} \quad (3)$$

où ΔS est l'entropie d'activation, h , la constante de Planck et k , la constante de Boltzmann.

Il est important de noter que la variation en température du terme pré-exponentiel est négligeable devant celle du terme exponentiel. L'enthalpie d'activation déduite de l'équation 2 sera donc pratiquement égale à celle déduite de l'équation 3. La théorie d'Eyring a cependant l'intérêt d'introduire une entropie d'activation à partir de l'équation de Boltzmann qui donne le nombre de configurations accessibles au système, ΔW , lors du franchissement de la barrière.

La valeur du coefficient pré-exponentiel τ_o obtenue par l'analyse des spectres élémentaires permet de calculer l'entropie d'activation :

$$\Delta S = -R \ln \left(\frac{kT_m}{h} \tau_o \right) \quad (4)$$

où T_m est la température de maximum du pic élémentaire.

Diagramme de compensation

Les temps de retard déduits des pics élémentaires situés dans la zone de température de la transition vitreuse de chacun des mélanges convergent vers une température caractéristique notée T_c . A T_c ces temps de retard ont tous la même valeur τ_o , temps de compensation. Ainsi ΔS et ΔH obéissent à une équation dite de "compensation" (figure 8) :

$$\Delta S = R \left\{ \frac{\Delta H}{RT_c} + \ln \frac{h}{kT_m \tau_c} \right\} \quad (5)$$

Les paramètres de compensation, T_c et τ_o , déduits de cette relation, sont regroupés dans le tableau 1.

	0%	7%	10%	13%	20%
T_c (°C)	164	165	152	169	185
τ_c (s)	0,9	0,5	0,7	1,2	0,03

Tableau 1 : Ensemble des paramètres de compensation pour les différents mélanges

Les valeurs de τ_c , de l'ordre de la seconde, sont caractéristiques des valeurs généralement relevées pour la manifestation de la transition vitreuse

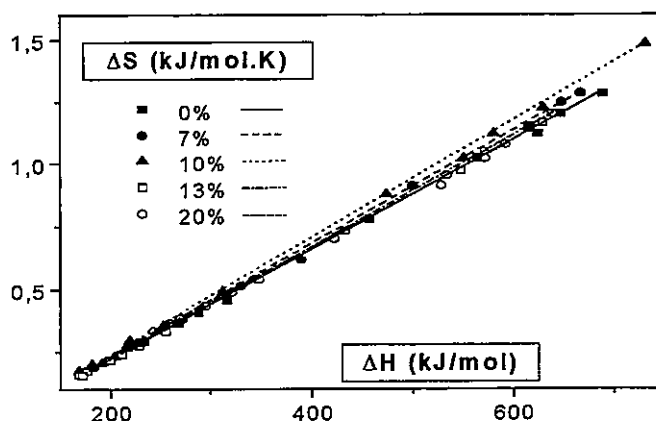


Figure 8 : Diagramme de compensation des différents mélanges

5 - DISCUSSION

Conduction

La proportion de Polypyrrole au seuil de percolation est d'environ 11% en masse, soit 7,5% en volume. Cette valeur est plus faible que la valeur théorique de 16% en volume correspondant à la fraction volumique minimale de sphères pour former un réseau continu dans les modèles statistiques de S. Kirkpatrick [4] et R. Zallen [5]. Un phénomène analogue a été observé sur des mélanges Polycarbonate -Polypyrrole étudiés par H.L. Wang [6]. La valeur relativement basse du seuil (7% en volume) mettrait en évidence la présence d'interactions entre la matrice et la charge de type liaisons Hydrogènes. Ces liaisons entraîneraient une meilleure dispersion du Polypyrrole dans la matrice, le matériau est plus homogène.

Analyse Enthalpique Differentielle

L'étude par AED des différents mélanges Polyépoxy - Polypyrrole a révélé une croissance quasi-linéaire de la température de transition vitreuse avec la quantité de Polypyrrole introduit dans la matrice. C.P. Andrieux [7] avait observé une variation similaire traduisant la présence d'interactions matrice / particules : interactions physiques de type liaisons Hydrogènes. La variation de la température de transition vitreuse des mélanges peut être décrite dans notre cas par une simple extrapolation linéaire du type [8] :

$$T_g = \omega_1 T_{g1} + (1 - \omega_1) T_{g2} \quad (6)$$

où ω_1 est le pourcentage en masse de résine dans le mélange, T_g , T_{g1} et T_{g2} sont respectivement la température de transition vitreuse du mélange, de la résine et du Polypyrrole. La T_g du Polypyrrole se situerait entre 200 et 250°C. L'augmentation de T_g avec la proportion de Polypyrrole introduit, traduit une interaction matrice / particules et une restriction de la mobilité moléculaire due aux charges [9].

Cependant les mélanges avec 10 et 12% en masse de Polypyrrole présentent une T_g plus basse que celle de la résine moulée pure. L'étude de l'évolution de la conductivité des mélanges a montré un comportement classique des mélanges isolant / conducteur avec un seuil de percolation vers 11%. La chute de T_g apparaît pour les proportions voisines de celle du seuil de percolation. L'observation des échantillons par Microscopie électronique n'a pas permis d'interpréter ce phénomène.

Corrélations structure / propriétés

La résolution expérimentale et l'analyse des pics élémentaires obtenus a permis de tracer le diagramme de compensation représenté sur la figure 8 en portant l'entropie d'activation ΔS en fonction de l'enthalpie d'activation ΔH . La figure 9 représente un grossissement de la zone d'enthalpie d'activation entre 450 et 600 kJ/mol.

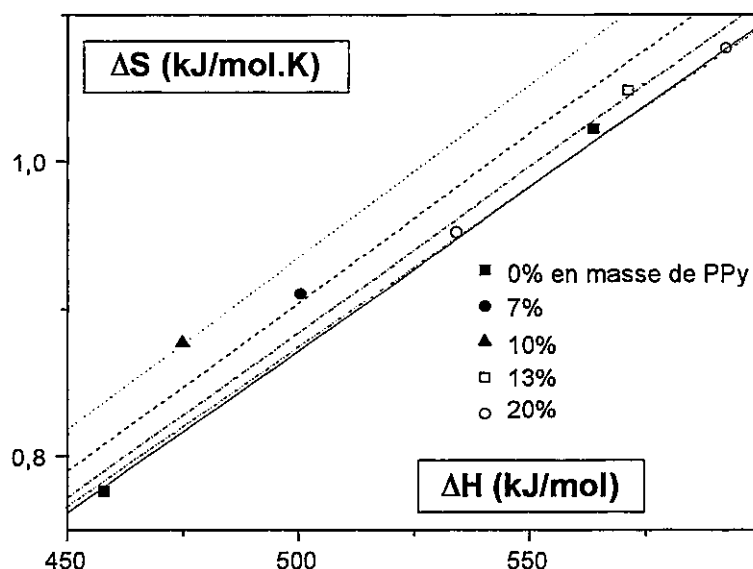


Figure 9 : Grossissement du diagramme de compensation des différents mélanges

Pour des concentrations inférieures à la concentration critique p_c : à enthalpie donnée, nous observons une augmentation de l'entropie d'activation quand le pourcentage de Polypyrrole augmente. L'entropie d'activation est liée au nombre de sites accessibles par l'entité mobile et au désordre de l'environnement local de cette entité. Les entités qui relaxent ont donc un environnement de plus en plus désordonné et un nombre de sites accessibles croissant au fur et à mesure que la quantité de Polypyrrole tend vers la concentration critique.

Pour des concentrations de Polypyrrole supérieures à p_c , la diminution de l'entropie d'activation à enthalpie donnée pour des concentrations de Polypyrrole croissantes traduit une augmentation de l'ordre local et une diminution du nombre de sites accessibles par chacune des entités qui relaxent.

La chute de la température de transition vitreuse des mélanges autour du seuil de percolation est expliquée par une augmentation de la taille des entités mobiles et du nombre de sites accessibles. En effet au seuil de percolation les particules de Polypyrrole doivent se disperser dans la résine et isoler des amas de matrice de taille trop faible pour permettre une réticulation optimale du réseau. Les portions de chaînes non réticulées sont donc plus importantes. Les particules de Polypyrrole jouent en quelques sortes le rôle de plastifiant du réseau.

6 - CONCLUSION

Les mélanges atteignent une conductivité raisonnable (10^{-3} S/cm) pour satisfaire l'écoulement des charges électrostatiques pour une concentration supérieure à 12 % en masse de particules de Polypyrrole.

Malgré la chute de la transition vitreuse avec la quantité de Polypyrrole et l'augmentation du désordre local et du nombre de sites accessibles aux entités relaxantes, nous n'avons pas observé de modifications catastrophiques de la tenue mécanique des mélanges.

REMERCIEMENTS

Cette recherche a été effectuée dans le cadre du laboratoire régional d' " Amélioration des Matériaux Structuraux pour l'Aéronautique ". Les auteurs souhaitent remercier M. B. Bonnel (Hexcel Composites) pour sa collaboration.

7 - REFERENCES

- [1] : Waltman R.J., J. Phys. Chem., 87, 1459 (1983)
- [2] : Lacabanne C., Chatain D., Montpagens J.C., J. Macromol. Sci. Phys. B, vol 13 (4), (1977), pp 537-552
- [3] : Glasstone S., Laidler K.J., Eyring H., "The theory of rate processes", Mc Graw Hill, N.Y., 1942
- [4] : Kirkpatrick S., Review of Modern Physics, vol. 45, 574-588 (1973)
- [5] : Zallen R., "The Physics of amorphous solids", Willey., NY, p 203 (1983)
- [6] : Wang H.L., Macromol., 23, 1053-1059 (1990)
- [7] : Andrieux C.P., J.Chem. Phys., 89, 1125 (1992)
- [8] : "Polymer Blends", ed. By D.R. PAUL and S. NEWMAN, Academic Press, N.Y. (1978)
- [9] : Lewis T.B., Nielsen L.E., J. Appl. Polym. Sci., 14, 1449-1471 (1970)

MISE EN EVIDENCE DES CONTRAINTES RESIDUELLES DANS UNE LIAISON STRUCTURALE ALUMINE-EPOXYDE PAR RHEOLOGIE ET PHOTOELASTICITE

⁽¹⁾B. Hassoune, ⁽¹⁾V. Nassiet, ⁽²⁾J. P. Habas, ⁽¹⁾Y. Baziard, ⁽¹⁾J. A. Petit
⁽¹⁾Laboratoire Génie de Production - Ecole Nationale d'Ingénieurs de Tarbes
⁽²⁾ESA - CNRS 5067 - Physico - chimie des Polymères

RESUME

Une étude thermorhéologique et par calorimétrie enthalpique différentielle est menée sur une liaison structurale époxyde/alumine. Des contraintes résiduelles apparaissent dans le polymère à la suite du cycle de fabrication de la liaison structurale (réticulation principale, post-cuisson, refroidissement), cycle que nous détaillerons. Ces contraintes sont observées dans le polymère seul à l'état solide et dans la liaison par différents moyens tels que la photoélasticimétrie et surtout la rhéologie en cisaillement alternatif. Cette dernière technique permet, par la connaissance du module de perte G'' , l'identification du pic β associé à des relaxations mécaniques secondaires au sein des macromolécules et qui apparaît autour de la transition principale α (transition vitreuse). Des modifications en amplitude de cette transition secondaire sont observées suivant le mode de refroidissement tant pour le polymère thermodurcissable que pour la liaison structurale.

ABSTRACT

This paper deals with a calorimetric and thermo-rheological study on a structural epoxy-alumina compound. After a cure process which will be described, residual polymer stresses occur. These stresses are shown up in the polymer by photoelasticity and rheology. This last science reveals on the curve of the loss modulus G'' , the presence of the peak β associated with secondary mechanical relaxations within macromolecular chains, peak occurring close to the glassy transition. We can notice that modifications on the peak β appear according to the cooling process of the polymer and the compound samples.

1. INTRODUCTION

Il est connu, que lors du processus de fabrication (réticulation et refroidissement) d'une résine epoxy associée à un durcisseur, des contraintes résiduelles sont générées. Elles ont pour origine les conditions de traitement du matériau (refroidissement, écoulement non uniforme)^[1]. De plus lors du refroidissement, lorsque la résine est renforcée par des charges, les contraintes résiduelles sont accentuées par des tensions dues à la différence des coefficients d'expansion thermique du polymère et de la charge^[2]. Dans le cadre de ce travail, une étude thermorhéologique est menée sur une liaison structurale époxyde/alumine. Le but est de regarder l'influence que peut avoir l'histoire thermique du matériau sur les propriétés rhéologiques et en particulier sur les deux relaxations alpha et bêta visualisées en rhéologie.

2. EXPERIENCE

2. 1. Les produits

La résine utilisée dans cette étude est la DER 331 commercialisée par la Société *Dow Chemical*. C'est une résine prépolymère bifonctionnelle de type diglycidylether du bisphénol A (DGEBA) de degré de polymérisation $n = 0.1$. Le durcisseur est une amine nécessairement tétrafonctionnelle, la métaphénylènediamine ou mPDA [$C_6H_4(NH_2)_2$] commercialisée par la société Aldrich.

L'alumine poreuse utilisée sous forme de parallélépipède est élaborée par la Société des Céramiques Techniques (SCT). Ses propriétés thermomécaniques associées à sa résistance à la corrosion chimique permettent son utilisation dans des milieux agressifs divers.

2. 2. Les appareils

2. 2.1. *La calorimétrie différentielle à balayage (DSC)*

L'étude calorimétrique du système DGEBA-mPDA a été réalisée à l'aide des appareils DSC 7 de chez Perkin-Elmer et DSC 50 de chez Shimadzu. 10 mg d'échantillon non réticulé est placé dans une cellule d'aluminium alors qu'une autre cellule vide sert de référence de mesure des enthalpies de réaction.

2. 2.3. *Rhéologie*

La caractérisation rhéologique du système DGEBA-mPDA lors de la réticulation a été réalisée sur le viscosimètre Rhéomat 30 utilisée en régime permanent et sur le rhéomètre rotatif RDA II utilisé en régime sinusoïdal à déformation imposée à la vitesse angulaire de $\omega = 1$ rad/s, pour des isothermes allant de 70°C à 120°C. Puis le RDA II a permis de déterminer, par torsion rectangulaire, les performances mécaniques du système réticulé. Pour ce faire, des échantillons de forme parallélépipédique sont réticulés à 180°C pendant 1h30, dans une presse chauffante, avant de subir différents types de refroidissements. Ces différents protocoles de cuisson sont expliqués dans les sections suivantes.

2. 2.4. *Photoélasticité*

Un échantillon découpé dans le polymère réticulé contenant ou non des charges d'alumine est placé entre un filtre polarisant et un analyseur. Par transparence, les franges relatives à la présence de contraintes internes dans l'échantillon sont observables. Cette technique est purement qualitative.

2. 3. Résultats expérimentaux et discussion

2. 3. 1. *Etude calorimétrique de la réticulation du système DGEBA-mPDA*

Le choix de la température de réticulation va consister en un compromis entre une exothermie modérée lors du durcissement qui apparaît dans les structures massiques et un temps de polymérisation court compatible avec les exigences économiques du problème, dans un but de polymérisation optimale.

La DSC a permis dans un premier temps de déterminer la température de transition vitreuse pour un taux de réticulation optimal du système polymère qui correspond dans le cas de la résine étudiée au taux de conversion des fonctions époxydes.

Les échantillons à l'état liquide subissent différentes vitesses de balayage en température allant de 0.5°C/min à 5°C/min. Pour chaque vitesse, les variations d'enthalpie de réaction

ΔH_r ainsi que la température de transition vitreuse T_v sont mesurées. Deux valeurs de T_v sont recueillies : pour obtenir la première valeur T_{v1} , après polymérisation l'échantillon est refroidi jusqu'à la température ambiante puis réchauffé de l'ambiante à 200°C à la vitesse de 10°C/min. T_v est mesurée une seconde fois selon la même méthode ; on obtient T_{v2} . Tous ces résultats sont regroupés dans le tableau 1.

Vitesse de balayage C/min)	0,5	1	3	4	5
ΔH_r (J/g)	292,6	409,2	409,7	435,2	411,5
T_{v1} (°C)	130,9	162,7	166,5	166,9	166,7
T_{v2} (°C)	139,8	164,9	167,1	168,0	166,9

Tableau 1

Il est clair qu'à partir de 3°C/min, la chaleur de polymérisation et la température de transition vitreuse se stabilisent respectivement vers 410J/g et 167°C. De plus le recuit a une influence négligeable sur la température de transition vitreuse.

La deuxième étude par DSC consiste à déterminer le meilleur cycle de cuisson pour atteindre $T_v = 167^\circ\text{C}$ en reproduisant les conditions de polymérisation existant dans les échantillons massiques de polymère. Dès lors des suivis cinétiques isothermes sont réalisés pour tenir compte des conditions de polymérisation à température constante dans la presse chauffante pour les échantillons utilisés dans l'étude sur l'influence du refroidissement sur les contraintes internes. De plus la température palier de polymérisation n'étant pas atteinte immédiatement en raison de la mauvaise conductivité thermique au sein d'une masse non négligeable de résine, quatre conditions différentes sont reproduites avec montée en température de 2.5, 3, 4.5, et 6.5°C/min suivis respectivement des températures palier de 120, 140, 160 et 180°C, pour une durée totale voisine de 1h 30 min. Le choix de ces vitesses de balayage associées à ces températures palier est justifiée par des mesures de température par thermocouple au sein de l'échantillon lors de la réticulation.

Après la polymérisation sous air pour une première série et sous azote pour une deuxième série, l'échantillon est refroidi à la température ambiante puis réchauffé à 10°C/min jusqu'à 200°C afin de déterminer T_{v1} . Après un nouveau refroidissement, les échantillons subissent un recuit de 1000 minutes à 80°C suivi de la même procédure pour mesurer T_{v2} . La figure 1 ci-dessous montre l'influence du recuit.

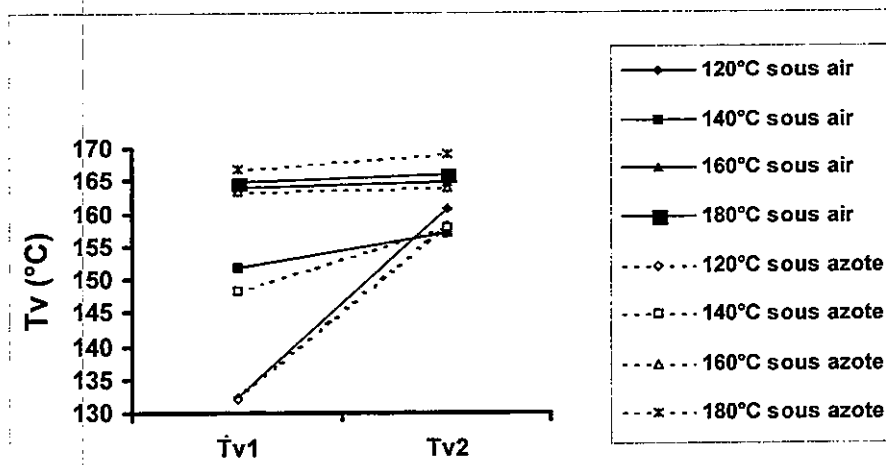


Figure 1 : Influence du recuit sur la valeur de la température de transition vitreuse lors de polymérisations sous azote (---) et sous air (—).

Les polymérisations sous azote et sous air à la température palier de 180°C donnent des résultats équivalents à la série précédente lors de l'étude de la vitesse de balayage en

température car la température T_{v1} atteinte est proche de 167°C . De plus le recuit n'apporte aucune modification de température.

Le choix de polymérisation est donc une chauffe à 180°C pendant 1h30 sous air pour réaliser les échantillons massiques de polymère sous presse chauffante.

2. 3. 2. Caractérisation des propriétés viscoélastiques des matériaux

2. 3. 2. 1 La réticulation du polymère thermodurcissable seul

La DSC a permis de définir le protocole de réticulation du système DGEBA-mPDA. Cependant ces études ne conduisent pas aux performances mécaniques du système lors de la réticulation et notamment au module complexe de cisaillement G^* . De plus une étude rhéologique peut mener à la détermination de la température de gélification T_{gg} en dessous de laquelle tout isotherme de réticulation conduit à une mauvaise polymérisation^[3]. En effet pour une température de cuisson inférieure à T_{gg} , le système passe directement de l'état liquide à l'état vitreux entraînant un arrêt de la réaction avec, pour conséquence l'emprisonnement de chaînes libres de prépolymère et de durcisseur sans performance mécanique dans les mailles d'un réseau tridimensionnel. Il est donc nécessaire de déterminer la T_{gg} de notre système afin de réticuler à des températures supérieures qui assureront l'apparition de la gélification suivi de la vitrification, phénomènes se manifestant par l'apparition d'un pic sur l'angle de perte. C'est pourquoi différents isothermes de cuisson permettant l'étude de la variation de l'angle de perte $\tan \delta = G''/G'$, rapport entre le module de perte G'' et le module élastique G' , ont été effectués et les isothermes 80°C et 120°C sont regroupés sur la figure 2.

Nous remarquons sur la figure 2 que pour l'isotherme de 120°C $\tan \delta$ présente les deux pics de la gélification et de la vitrification alors qu'à 80°C $\tan \delta$ ne présente que le pic de vitrification. Par conséquent 80°C est une température inférieure ou égale à T_{gg} .

De plus l'étude des autres isothermes allant de 90°C à 110°C montrent que 80°C est approximativement la température T_{gg} . Par conséquent nous venons de vérifier que la température de réticulation choisie de 180°C est correcte. De plus ces études rhéologiques ont permis de définir un plateau vitreux de l'ordre de $1.5 \cdot 10^9$ Pa, valeur en accord avec la littérature^[4].

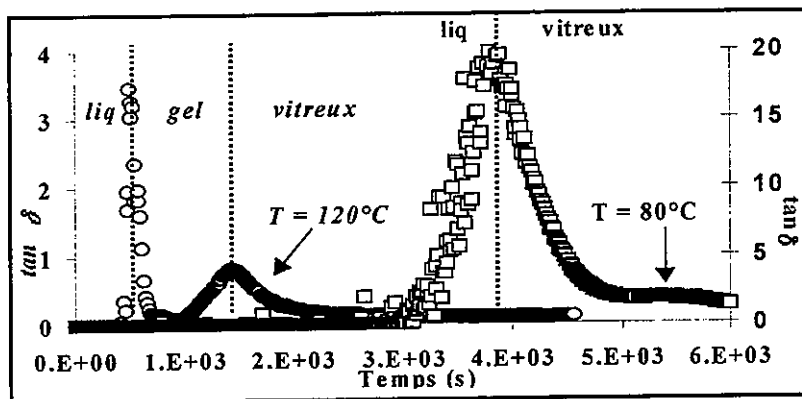


Figure 2 : variation $\tan \delta$ en fonction du temps pour les deux isothermes 80°C et 120°C .

2. 3. 2. 2. Le polymère réticulé.

a. Préparation et traitement thermique des échantillons pour les études rhéologiques

Afin de mettre en évidence l'influence des gradients thermiques qui surviennent lors de la mise en forme de l'échantillon, nous avons procédé à trois modes de refroidissement.

Le premier refroidissement est un refroidissement par eau de l'échantillon de 180°C à la température ambiante à l'aide d'un système d'eau intégré à la presse. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 20°C / min. De plus la différence de température (gradient thermique) entre les deux faces de l'échantillon, de part et d'autre des 2 mm d'épaisseur peut atteindre 8°C.

Le second refroidissement est un refroidissement par air comprimé. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 5°C / min. La différence maximale de température est de 8°C.

Le troisième refroidissement est un refroidissement par coupure chauffage qui consiste à couper le chauffage de la presse tout en maintenant l'échantillon entre les plateaux. La vitesse de refroidissement est de l'ordre de 0.3°C / min. Le gradient thermique est au maximum de 2°C.

b. Résultats rhéologiques

La technique choisie est l'analyse thermomécanique sur rhéomètre qui permet d'étudier le module de cisaillement complexe et donc l'angle de perte $\tan \delta$ du matériau au cours d'une rampe en température pour une fréquence d'excitation ω donnée.

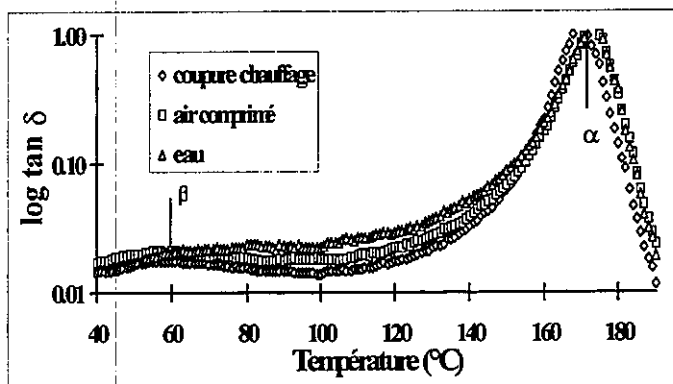


Figure 3 : Etudes thermomécaniques pour les trois refroidissements

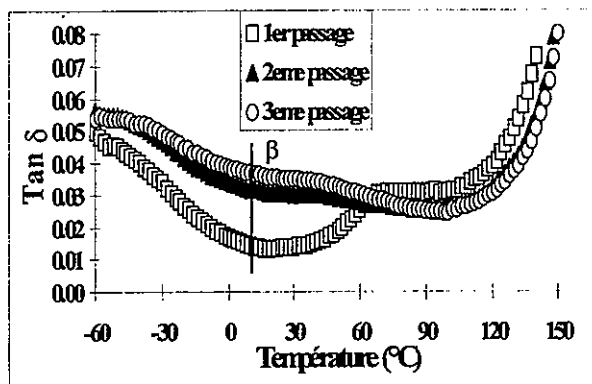


Figure 4 : Etudes thermomécaniques successives sur un échantillon de résine

La caractérisation thermomécanique de la résine thermodurcissable et de la jonction résine/alumine a été réalisée en torsion rectangulaire avec les conditions expérimentales suivantes : $\omega = 1$ rad/s, montée en température 2°C/min. L'échantillon de forme parallélépipédique à une épaisseur de 2 mm, une largeur de 10 mm et une longueur de 25 mm. La figure 3 montre les variations de $\tan \delta$, en fonction de la température, pour les trois modes de refroidissement.

L'analyse de ces courbes révèle la présence de deux relaxations mécaniques sur la courbe $\tan \delta$. Ces transitions sont notées α et β sur l'échelle des températures croissantes. Le pic " α " est associé à la transition vitreuse du polymère. La température T_α mesurée au maximum de $\tan \delta$ vaut $T_\alpha = 170^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. L'origine de la transition bêta est différente. Au dessous de la température de transition vitreuse, seuls des mouvements locaux très limités au sein de la structure polymère sont permis et donnent lieu en rhéologie à des transitions secondaires dont l'une est la relaxation β . Expérimentalement la température de la bêta est $T_\beta = 60^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

La largeur du pic α est d'autant plus importante que le refroidissement est plus rapide et que le gradient thermique au sein de l'échantillon est élevé. Par contre les maxima des pics de relaxation α et β ne sont en rien affectés. Lors du refroidissement de l'échantillon, les

contraintes sont relaxées dans une zone correspondant au début de la transition vitreuse. Donc si le matériau est contraint, les chaînes du polymères ont été figées et piégées dans un état hors équilibre entraînant une augmentation de $\tan\delta$ entre les relaxations α et β [5]. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait subir trois balayages thermomécaniques successifs à un échantillon refroidi par eau pour permettre aux chaînes figées hors équilibre de relaxer au dessus de la température de transition vitreuse (Figure 4). Nous constatons que, au deuxième et troisième passage, même si la relaxation bêta s'est légèrement déplacée, la "cuvette" (zone entre les deux transitions) est nettement plus creusée, prouvant alors que la forme de $\tan\delta$ entre les relaxations bêta et alpha est bien influencée par la présence de contraintes résiduelles.

2. 3. 2. 3. La jonction résine/alumine

Dans cette partie, l'étude porte sur l'analyse du polymère réticulé en jonction avec un élément en alumine de forme parallélépipédique situé au centre de l'échantillon de polymère. Les analyses thermomécaniques (figure 5) sur les jonctions confirment que plus le mode de refroidissement est sévère plus la cuvette s'aplatit pour devenir un épaulement. De plus il est manifeste que la présence d'alumine augmente l'importance des contraintes résiduelles fortement localisées à l'interface résine/alumine comme nous pouvons l'observer sur la photographie 1 obtenue par photoélasticimétrie. Ces résultats confirment des études précédentes qui expliquent notamment que la différence des coefficients d'expansion thermiques de la résine et de l'alumine crée des tensions à l'interface.

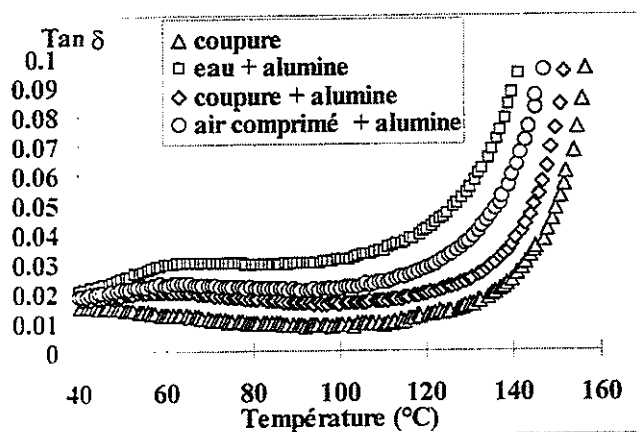
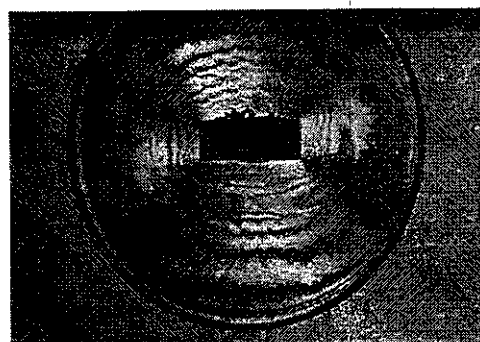


Figure 5 : Etudes thermomécaniques pour les trois refroidissements d'une résine chargée



Photographie 1 : Echantillon de résine + alumine.

3. CONCLUSION

La vitesse de refroidissement et les gradients thermiques figés entre les deux faces de l'échantillon de résine induisent le développement de contraintes résiduelles dans l'échantillon. Leur niveau est d'autant plus important que le gradient thermique est élevé. Ces dernières se manifestent par une augmentation de $\tan\delta$ entre les deux transitions alpha et bêta. De plus lorsqu'une charge d'alumine est ajoutée à la résine, la différence des coefficients d'expansion thermique entre la résine et l'alumine génèrent des contraintes résiduelles supplémentaires mises en évidence par photoélasticimétrie.

4. REFERENCE

- [1] C. Brahatheeswaran, V. B. Gupta, "Polymer", 34(2), 289 (1993)
- [2] J. Hodges, B. Yates, M. I. Darby, G. H. Wostenhom, "Journal of Materials Sciences", 24, 1984 (1989)
- [3] J. K. Gilham, J. A. Benci, "Journal Polymer Sci", Symposium, 46, 279 (1974)
- [4] D. Harran, A. Laudouard, "Journal of Applied Polymer Science", 32, 6043 (1986)
- [5] Dufrechou Willy, Rapport de D. E. A.

PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE MELANGES EN COURS DE SOLIDIFICATION

Muriel RAMACCIOTTI, Christophe JOURNEAU, Grégory ABBAS,
Florent WEROZUB et Gérard COGNET

CEA/Cadarache, Service d'Etudes des Réacteurs Avancés
13108 St Paul lez Durance CEDEX

RESUME

La viscosité de mélanges, tant de métaux que d'oxydes en cours de refroidissement, peut s'exprimer en fonction de la fraction volumique solide comme une loi exponentielle. La viscosité intrinsèque est 4 à 8 fois plus forte que celle de sphères rigides. Cette formulation a permis de recalculer la progression de mélanges complexes à 2100 K sur un plan horizontal.

RESUMEN

La viscosidad de mezclas, tanto de metales como de óxidos sometidos a enfriamiento, se puede expresar en función de la fracción de volumen sólido como una ley exponencial. La viscosidad intrínseca es de 4 a 8 veces más fuerte que aquella que se obtiene para esferas rígidas. Esta formulación ha permitido calcular la progresión de corium a 2100 K sobre un plano horizontal.

1. INTRODUCTION

Dans l'hypothèse d'un accident de réacteur nucléaire, le cœur fondu du réacteur (appelé *corium* et principalement composé d'oxyde d'uranium, d'oxyde de zirconium, de zirconium et de l'acier des structures) pourrait s'écouler hors de la cuve et interagir avec le béton d'un dispositif de récupération du corium.

La connaissance du comportement rhéologique, plus précisément de la viscosité du corium et des produits de décomposition du béton, est un des aspects particulièrement étudié pour la modélisation de la progression du corium hors cuve. Des lois de comportement de mélanges d'une phase liquide avec une phase solide en cours de formation sont nécessaires d'une part pour une meilleure approche phénoménologique de ces mélanges, d'autre part pour la simulation numérique.

2. APPROCHE DE LA VISCOSITÉ DE MÉLANGES POLYCONSTITUÉS DANS L'INTERVALLE DE SOLIDIFICATION

La viscosité d'un mélange composé des principaux composants du corium (UO_2 , ZrO_2 , Zr , Fe) et des produits de décomposition du béton (SiO_2 , CaO , Fe_xO_y) peut varier de façon importante entre les températures de liquidus et de solidus. De plus, cet intervalle de solidification peut être large (1400 - 2500°C).

Durant la phase de solidification, la viscosité du mélange augmente avec la température. De nombreuses relations [2, 3, 4, 5] expriment la viscosité apparente comme une fonction de la viscosité de la phase liquide μ_l et de la fraction volumique solide ϕ présente dans le mélange, sous la forme $\eta_{app} = \eta_{liquide} \cdot f(\phi)$.

Notre approche a consisté à analyser les modèles décrivant la viscosité des suspensions en essayant de mettre en évidence l'influence des différents facteurs tels que, la concentration volumique solide, la forme des particules, la taille moyenne et la distribution en taille des particules, les propriétés rhéologiques du fluide suspendant, le cisaillement au sein de l'écoulement. Rutgers [1] a fait une revue exhaustive de ces modèles et de leurs domaines de validité. La plupart des développements théoriques ont été établis pour des suspensions hydrodynamiques isothermes non interactives de particules sphériques. Einstein [2] a montré que la viscosité intrinsèque $[\eta]$ définie par :

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_{liq}}{\eta_{liq} \cdot \phi}$$

est égale à 5/2 pour des sphères dures. Cette valeur se retrouve dans la plupart des modèles de viscosité passés en revue, citons par exemple :

- Einstein [2] $\eta_r = 1 + 2,5\phi$,
- Arrhénius [3] $\eta_r = \exp(2,5\phi)$,
- Mooney [5] $\eta_r = \exp\left(\frac{2,5\phi}{1 - \phi/\phi_m}\right)$ où ϕ_m est la fraction d'empilement maximum
- Thomas [4] $\eta_r = 1 + 2,5\phi + 10,05\phi^2 + 0,00273 \cdot \exp(16,6\phi)$.

Dans le cas d'autres formes de particules (sphéroïdes, haltères, tiges), divers auteurs ont proposé des expressions pour la viscosité intrinsèque. Douglas et Garboczi [6] en listent la plupart. Pour des formes allongées, elle est nettement supérieure à 2,5.

3. ESTIMATION DE LA VISCOSITÉ APPARENTE DE MÉLANGE EN COURS DE SOLIDIFICATION - ESSAI D'INTERPRÉTATION DE RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

3.1 Viscosité d'un alliage Sn-15%Pb

Les études effectuées par Joly et Mehrabian [7] sur un alliage Sn-15%Pb, ont permis de mettre en évidence l'effet des différents paramètres d'élaboration (taux de cisaillement et vitesse de refroidissement) sur la viscosité apparente des gelées semi-solides à l'aide d'un viscosimètre de type Couette. Ils ont principalement mis en évidence l'influence de la fraction volumique solide et du cisaillement sur la viscosité apparente.

Les figures 1 et 2, ci-dessous, regroupent les mesures effectuées pour deux vitesses de refroidissement 0.33 et 25°C/min à différents taux de cisaillement. Les courbes $\eta=f(\phi)$ montrent des tendances fortes : une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de

cisaillement ou avec une diminution de la vitesse de refroidissement. Ce comportement est directement lié à la morphologie des particules. Les micrographies des échantillons montrent des particules solides plus larges, plus arrondies et avec moins de liquide emprisonné lorsque la vitesse de refroidissement diminue.

La viscosité de la phase liquide reste voisine de 1,5 mPa.s dans l'intervalle de solidification. Ces résultats ne peuvent pas être interprétés par les modèles de viscosité indiqués au paragraphe 2. Par contre, on trouve une bonne corrélation pour une formulation de type Arrhénius avec un facteur multiplicatif C telle que $\eta_r = \exp(2,5.C.\phi)$. Ce facteur dépend des conditions expérimentales et varie entre 4 et 8. On remarquera que cette relation est à rapprocher du dernier terme de la relation empirique de Thomas $\eta_r = 1 + 2,5.\phi + 10,05.\phi^2 + 0,00273.\exp(16,6.\phi)$ qui devient prépondérant pour $\phi > 0,3$.

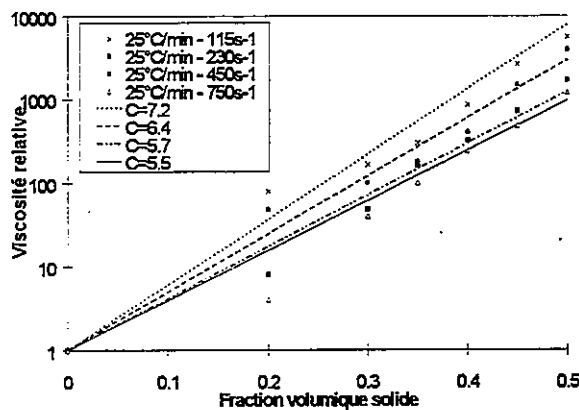


Figure 1

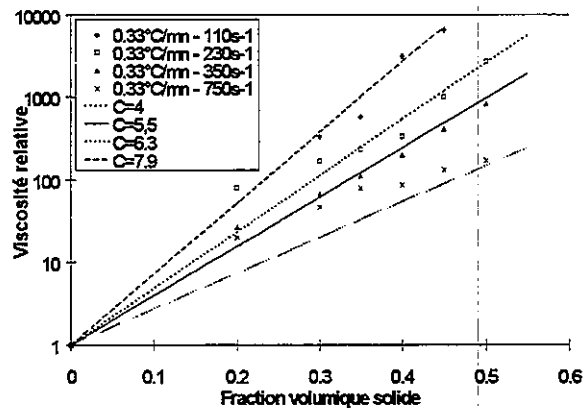


Figure 2

3.2 Mélanges d'oxydes corium-béton

Des expériences en corium réel ont été réalisées, notamment à l'institut Battelle [8] à l'aide de viscosimètres de type Couette.

Les résultats de l'essai composé de 50%_w de béton et 50%_w de corium (1.65%_wMgO - 5.85%_wCaO - 6.3%_wAl₂O₃ - 34.11%_wSiO₂ - 2.1%_wFe₂O₃ - 13.5%_wFeO - 26.7%_wUO₂ - 9.8%_wZrO₂) ont été confrontés aux prédictions obtenues à l'aide des modèles de Thomas et d'Arrhenius sous sa forme modifiée.

Dans le cas de mélanges contenant de la silice, la viscosité de la phase liquide augmente lors de la solidification et peut être déterminée connaissant l'évolution de sa composition. Le code de thermo-chimie GEMINI [9] est utilisé pour la détermination de la fraction volumique solide à chaque température ainsi que de l'évolution de la composition de la phase liquide restante [10]. La présence de silice, qui reste à l'état liquide du fait de son plus bas point de fusion, tend à augmenter la viscosité de la phase liquide. Le modèle utilisé pour estimer la viscosité de mélange contenant de silice est celui proposé par Urbain [11].

Le modèle d'Arrhenius modifié avec un coefficient C égal à 4,8 approche de façon satisfaisante les données expérimentales (figure 3) alors que le modèle de Thomas sous-estime la viscosité du mélange. De part leur formulation, les modèles d'Einstein, d'Arrhénius non modifié et de Mooney conduiraient aussi à un mélange moins visqueux.

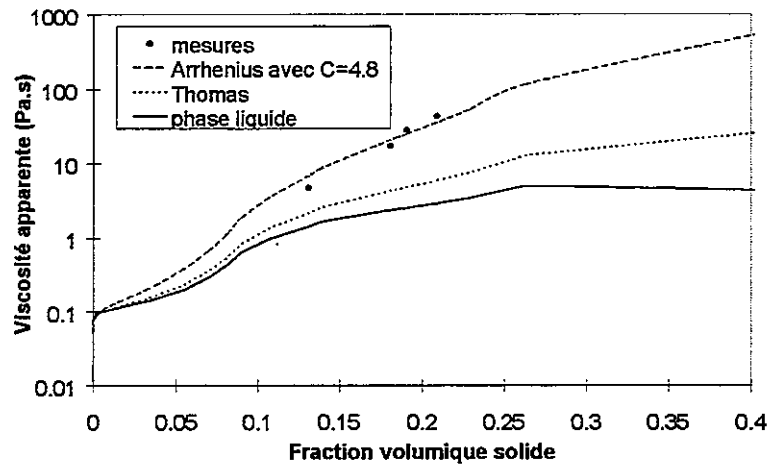


Figure 3

Nous ne disposons malheureusement pas de micrographie de ces essais en matériaux réels ni des informations sur les cisaillements appliqués lors de l'expérimentation.

3.3 Synthèse

Le modèle d'Arrhénius modifié par un coefficient C compris entre 4 et 8 peut s'appliquer aussi bien à un système métallique (Sn-Pb) qu'à un mélange d'oxydes. On note que ce coefficient reste constant durant la solidification (au moins entre 20 et 50 % volumique de solide), qu'il décroît quand le cisaillement augmente et quand le refroidissement est plus lent. Les variations de la forme des grains et de leur orientation par rapport au cisaillement pourraient expliquer cet effet.

4. QUALIFICATION D'UNE COULÉE EN MATÉRIAUX RÉELS À L'AIDE DU CODE THEMA – EFFETS DES PARAMÈTRES RHÉOLOGIQUES

L'effet des paramètres rhéologiques lors de l'étalement d'un bain fondu en cours de solidification a été étudiée en comparant les résultats d'une expérience en matériaux réels avec une simulation numérique pour laquelle plusieurs lois reliant la viscosité à la température ont été testées.

4.1 Logiciel THEMA – THERMOHYDRAULIQUE de l'Étalement d'un Magma

Le logiciel THEMA, développé au CEA Grenoble [12], a été conçu pour modéliser l'étalement d'un fluide complexe comme le corium avec solidification. Les phénomènes physiques mis en jeu sont multiples. Le modèle monodimensionnel développé dans le code repose sur l'intégration des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie sur l'épaisseur du fluide, en supposant que l'épaisseur caractéristique de la coulée est petite devant la distance d'étalement.

4.2 Essai VEUI

L'essai VEUI [13] est un essai en matériaux réels dont la composition est représentative d'un corium mélangé à un béton sacrificiel : 45%w UO_2 – 20%w ZrO_2 – 20%w SiO_2 – 13%w Fe_3O_4 – 2%w Fe_2O_3 . Une masse de 38 kg chauffée à 2100 K s'est déversée de manière continue sur une surface d'étalement plane (briques de zircone) avec un débit moyen de l'ordre de 2,5kg/s. La position du front de coulée a été suivie au cours de sa progression par analyse d'images vidéo [14]. La longueur d'étalement finale moyennée sur le secteur

angulaire, est d'environ 1m (figure 4). La hauteur étalée est faible (5 à 2 cm). Pour la composition étudiée, l'écart solidus-liquidus est de l'ordre de 750 K avec une température de liquidus de 2250 K. L'observation des enregistrements vidéo montre que l'étalement semble piloté par la viscosité et qu'il n'est pas arrêté par la formation d'une croûte au front.

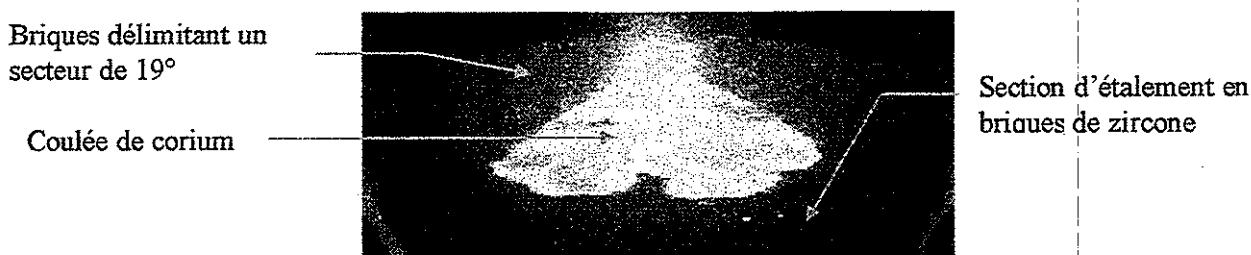


Figure 4

4.3 Etude paramétrique

L'étude paramétrique confrontant calculs et expérience avec l'hypothèse d'un gel en masse du mélange dans tout l'intervalle de solidification a été menée afin d'étudier l'effet de la viscosité sur l'étalement. Lors du refroidissement, 3 effets se conjuguent pour expliquer l'augmentation de viscosité de mélange contenant de la silice à savoir la diminution de température, l'augmentation de la fraction volumique solide et l'augmentation de la viscosité de la phase liquide du fait de son enrichissement relatif en silice.

Dans une étude sur des basaltes, Shaw [15] approche la viscosité par une loi empirique telle que $\eta = \eta_{\text{liquidus}} \cdot \exp\left[-A \cdot (T - T_{\text{liquidus}})\right]$; A étant appelé le paramètre rhéologique.

On a utilisé la même méthodologie qu'au paragraphe 3.2 pour calculer, en fonction de la température, la viscosité de la phase liquide puis celle du mélange en utilisant la loi d'Arrhénius avec 3 paramètres C égaux à 1, 5 et 6,1. On peut approcher, au sens des moindres carré, ces valeurs par des lois de la forme proposée par Shaw avec des paramètres rhéologiques A égaux respectivement à 0,01, 0,02 et 0,024 K⁻¹ (figure 5).

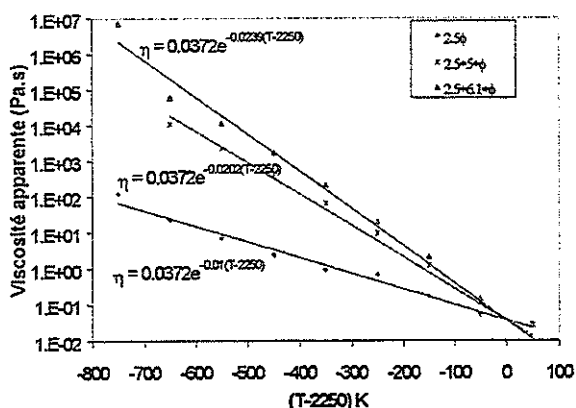


Figure 5

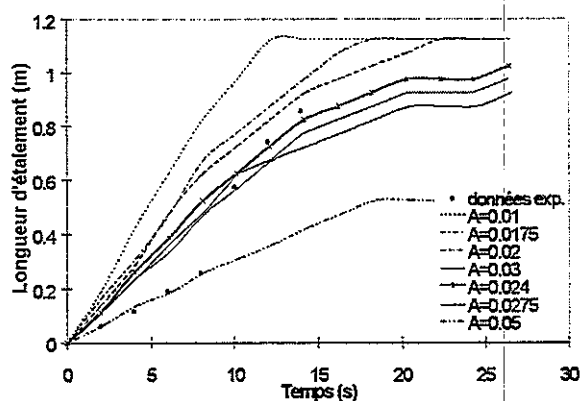


Figure 6

La figure 6 compare les données expérimentales aux résultats du calcul de la longueur d'étalement à l'aide de THEMA pour différentes valeurs du paramètre A. Le calcul effectué pour un paramètre rhéologique de 0,024 K⁻¹, correspondant à un coefficient C égal à 6,1, donne le meilleur accord pour les données expérimentales. La surestimation pendant les 7 premières secondes est attribuée soit à une mauvaise connaissance du débit (du fait que la trémie de transfert est pesée solidairement à la veine) ou à un effet non-Newtonien. Il est par

ailleurs évident qu'un modèle avec une viscosité intrinsèque de 2.5 ($A=0.01 \text{ K}^{-1}$) ne permet pas de retrouver les valeurs expérimentales.

5. CONCLUSION

L'analyse des données publiées sur la viscosité de mélange en cours de solidification montre que leur viscosité n'est pas compatible avec un modèle de suspension de sphères inertes. Elle peut par contre être approchée par un modèle d'Arrhenius modifié en multipliant la viscosité intrinsèque des particules sphériques rigides (2,5) par un coefficient compris entre 4 et 8. Ce coefficient est plus important pour les faibles cisaillements et les faibles vitesses de refroidissement et semble dépendre de la morphologie des particules solides. Une analyse des micrographies de ces mélanges est en cours. Ce type de loi rhéologique a enfin permis de recalculer de façon satisfaisante un essai global d'étalement de corium à 2100 K sur un plan horizontal.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été partiellement réalisée dans le cadre d'une thèse cofinancée entre le CEA et SIEMENS KWU. Toute l'équipe VULCANO est remerciée pour sa contribution.

REFERENCES

- [1] Rutgers IR (1962) *Relative viscosity and concentration*. Rheol Acta 2:305-348
- [2] Eistein A (1956) *Investigations on the theory of the brownian movement*. Dover Publications, New York
- [3] Arrhénius S (1917) *The viscosity of solutions*. Biochem J 11:112-133
- [4] Thomas DG (1965) *Transport characteristics of suspensions : a note on the viscosity of newtonian suspensions of uniform spherical particles*. Journal of Colloid Science 20:267-277
- [5] Mooney M (1951) *The viscosity of concentrated suspension of spherical particles*. J Colloid Sci 6:162-170
- [6] Douglas JF, Garboczi EJ (1995) *Intrinsic viscosity and the polarizability of particles having a wide range of shapes*. Advances in Chemical Physics, volume XCI, Edité par I. Prigogine and S.A. Rice
- [7] Joly PA, Mehrabian R (1976) *The rheology of a partially solid alloy*. Journal of Materials Science 11:1393-1418
- [8] Skoutajan R, Baukal W, König R, Wagmar W, Walter G (1979) *Durchführung von Viskositätsmessungen an oxidischen Corium-Beton schmelzen*. BF-R-63.556-1, Battelle Institute, Francfort/Main
- [9] THERMODATA, *Thermochemical equilibria calculation code complex multicomponent phases : GEMINI2*, BP 66, 38402 Saint Martin d'Heres Cedex - France
- [10] Seiler JM, Ganzhorn J (1997) *Viscosities of corium-concrete mixtures*. Nuclear Engineering and Design 178:259-268
- [11] Urbain G (1987) *Viscosity estimation of slags*. Steel Research 58 (n°3):111-116
- [12] Eberlé P (1997) *Modélisation physique et numérique de l'étalement d'un fluide avec solidification dans le cadre des études de sûreté pour les réacteurs à eau sous pression*. Thèse de Doctorat, Université J. Fourier, Grenoble, Décembre 1997
- [13] Cognet G, Laffont G, Jegou C, Pierre J, Journeau Ch, Sudreau F, Roubaud A (1998) *Premiers résultats sur l'étalement de mélange d'oxydes autour de 2000°C*. SFT 98 - Congrès Français de Thermique - Marseille 5-7 Mai 1998
- [14] Journeau Ch, Jung Y, Pierre P (1998) *Visualisation of a 2000°C melt spreading over a plane*. 8th International Symposium on Flow Visualization - Sorrento, 9/98
- [15] Shaw HR (1969) *Rheology of basalt in the melting range*. Journal of Petrology vol 10 part3 : 510-35

APPROXIMATE ANALYSIS FOR CONICAL FLOW OF GENERALIZED SECOND GRADE FLUIDS.

E. WALICKI, A. WALICKA, D. MICHALSKI, P. RATAJCZAK
Technical University of Zielona Góra, Department of Mechanics
ul. Szafrana 2, P.O.Box 47, 65-016 Zielona Góra, POLAND,

SUMMARY

Practical moulding processes of polymer melts involve geometrically complex dies. Such dies are usually tapered or streamlined as e. g., conical dies, to achieve maximum output rate under conditions of laminar flow. The models of generalized second grade fluids are used and obtained results have been illustrated by examples of conical flows of power-law type and Bingham type fluids.

RESUME

Les processus pratiques de coulage des fontes de polymères impliquent des coquilles géométriquement complexes. Ces coquilles sont habituellement fuselées ou aérodynamiques, comme p. e. coquilles coniques, pour accomplir le débit maximal sous les conditions de l'écoulement laminaire. Les modèles des fluides généralisés de second degré sont utilisés et les résultats obtenus étaient illustrés par les écoulements des fluides du genre à loi de puissance et de Bingham.

1. INTRODUCTION

Conical converging flows of viscous fluids have received considerable attention in recent years for a variety of reasons and several distinct approaches to the problem have been used. Such flows occur frequently in many industrial applications, particularly in manufacturing processes involving polymer melts and in those instances the prediction of pressure losses is often of paramount concern.

The manufacturing is often realized by extrusion where the molten polymer forms a mixture of liquid polymer with solidified particles. The flow of this mixture may be modeled as the flow of viscoplastic fluids^[1, 2, 3]. To describe the rheological behaviour of such fluids the non-linear model of Shulman is often used^[7]. Sometimes viscoplastic fluids may include some polymer liquid crystals and some filled thermoplastics and they can manifest the stresses that develop orthogonal to planes of shear (Ekman et al.^[5]) which is typical to viscoelastic fluids. To obtain a model that does exhibit both viscoplastic and viscoelastic behaviour we propose the following two constitutive equations^[12]:

– model I:

$$T = -pI + MA_1 + \alpha A_1^2 + \beta A_2, \quad (1.1)$$

— model II:

$$T = -pI + M(A_1 + \alpha A_1^2 + \beta A_2), \quad (1.2)$$

where p is the pressure, α and β are the material moduli, I is the unit tensor, A_1 and A_2 are the first two Rivlin-Ericksen tensors defined by [6]:

$$A_1 = L + L^T, \quad A_2 = \dot{A}_1 + A_1 L + L^T A_1, \quad L = \text{grad } v, \quad (1.3)$$

here v is the velocity vector and $(\dot{})$ represents the material derivative with respect to time. The coefficient M represents the Shulman function of viscoplasticity which is given by formulae:

$$M = \left[\tau_0^{\frac{1}{n}} + (\mu A)^{\frac{1}{m}} \right]^n A^{-1}, \quad A = \left[\frac{1}{2} \text{tr}(A_1^2) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.4)$$

where τ_0 is the yield shear stress, μ is the coefficient of plastic viscosity, m and n are non-linearity indices, A is the second invariant of the stretching tensor.

By reducing the material coefficients in Eqs (1.1), (1.2) and (1.4) one can obtain simpler models of fluid. In the case, when $\alpha = \beta = 0$, both models reduce to the Shulman model and when $\tau_0 = 0$, $m = n = 1$, both models become the model for the second grade fluid of Rivlin-Ericksen [6]. If $\tau_0 = 0$, $m = n = 1$, $\alpha = \beta = 0$ we have the classical Newtonian fluid.

Converging flows necessarily involve a component of extensional flow; Cogswell [3, 4] was perhaps the first to recognize of extensional viscosity in converging flows. Developed versions of Cogswell's analysis were used by Walicki and Walicka [8, 9] in a study of conical converging flow. Basing on the considerations suggested in the works [10, 11] the authors present in this paper an approximate analysis for conical converging flow of generalized second grade fluids. The detailed formulae for pressure drops are given for two fluids, namely for a power-law type and for a Bingham type.

2. PRESSURE DROPS IN A CONICAL DIE

The flow configuration is presented in Fig. 1. There are three basic modes of deformation:

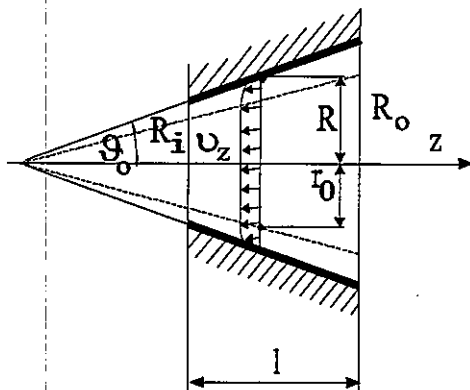


Fig. 1. Schematic diagram of conical flow.

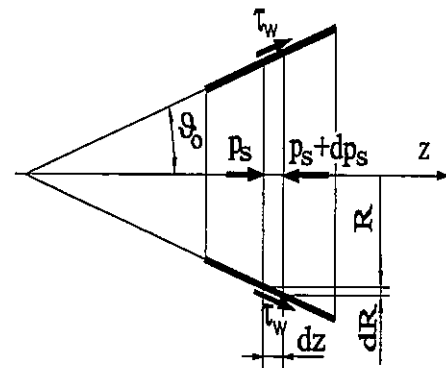


Fig. 2. Schematic diagram of forces for the analysis of the pressure drop due to telescopic shear.

bulk deformation, simple shear deformation and simple tension; we have also the effect of normal stresses. For the purposes of this analysis we assume that the bulk deformations are sufficiently small to be neglected.

Corresponding velocity component is v_z which is parallel to the axis of z . Considering an equilibrium of an element of length dz (Fig. 2) we have from the forces balance:

$$dp_s = 2 \cot \vartheta_o \frac{\tau_w}{R} dR. \quad (2.1)$$

Here p_s - is the static pressure and τ_w - the local wall shear stress.

The local wall shear stress is equal [8]:

$$\tau_w = -\frac{R}{2} \frac{\partial p}{\partial z} = \tau_o Y, \quad (2.2)$$

where Y is the function connected with a flow rate Q . Putting (2.2) into (2.1) and integrating the obtained result across the die we have:

$$\Delta p_s = -\cot \vartheta_o \int_{R_i}^{R_o} \frac{\partial p}{\partial z} dR \quad \text{or} \quad \Delta p_s = 2\tau_o \cot \vartheta_o \int_{R_i}^{R_o} \frac{Y dR}{R}. \quad (2.3)$$

To analyse the pressure drop due to extensional flow within the die consider an element dz acted on by an average extensional stress σ_e (Fig. 3). Denoting by p_e the pressure due to an extension one obtains:

$$dp_e = 2\sigma_e \frac{dR}{R}. \quad (2.4)$$

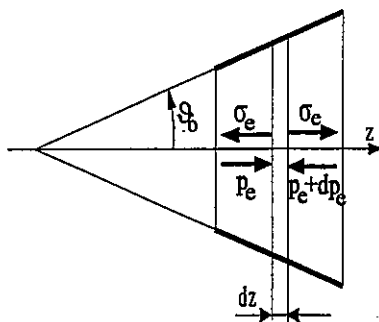


Fig. 3. Schematic diagram of forces for the analysis of the pressure drop due to extensional flow.

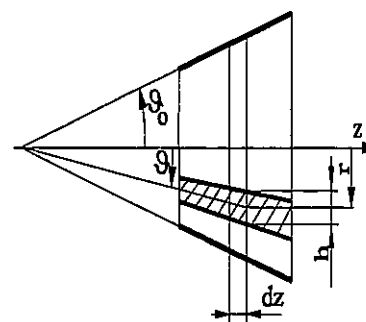


Fig. 4. Geometry of converging annulus within the conical die.

Treating the phenomenon of extensional flow purely in from, we can write for local extentional stress [10, 11]:

$$\sigma = M \dot{\epsilon} \quad (2.5)$$

where M - is the function of viscosity and $\dot{\epsilon}$ - is the local strain rate in the R -direction. To define $\dot{\epsilon}$ it is necessary to consider a converging annulus of thickness h and radius r within the die (hatched on Fig. 4). From the considerations detailed in [8, 9] one has:

$$\dot{\epsilon} = -\frac{dv_z}{dr} \frac{r}{R} \tan \vartheta_0 \quad \text{and} \quad \sigma = \frac{\tau_0 \tan \vartheta_0}{R^2} Y r^2. \quad (2.6)$$

Then the average extensional stress through the cross-section of radius R and the pressure drop Δp_e are given by formulae, respectively:

$$\sigma_e = \frac{2\tau_0 \tan \vartheta_0}{R^4} \int_0^R Y r^3 dr, \quad \Delta p_e = 2 \int_{R_i}^{R_o} \sigma_e \frac{dR}{R}. \quad (2.7)$$

To find the pressure drop due to the action of normal stress consider an element dz within the die (Fig. 5); we have from the forces balance:

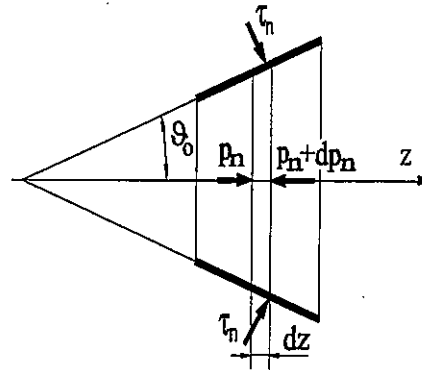


Fig. 5. Schematic diagram of forces for the analysis of the pressure drop due to normal stresses.

$$dp_n = 2\tau_n \frac{dR}{R}. \quad (2.8)$$

The searched pressure drop is equal to:

$$\Delta p_n = 2 \int_{R_i}^{R_o} \tau_n \frac{dR}{R}. \quad (2.9)$$

To find τ_n consider the stress equation of motion in the r -direction:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\tau_{rr}). \quad (2.10)$$

Integrating this equation with the boundary condition $\tau_{rr} = 0$ for $r = 0$ we obtain:

$$\tau_{rr} = \frac{1}{r} \int r \frac{\partial p}{\partial r} dr, \quad (2.11)$$

but on the die wall there is:

$$\tau_{rr}|_{r=R} = \tau_n = \Phi(R) \quad (2.12)$$

where $\Phi(R)$ is a known function of R [11].

3. EXAMPLES OF APPLICATION

Consider for example two models of fluids: a power-law type fluid ($\tau_0 = 0$, $n = 1$) and a Bingham type fluid ($m = n = 1$). For the power-law type fluid one has [10, 11]:

$$Y_p = -\frac{1}{2} \frac{\partial p}{\partial z} = F_p R^{-1}, \quad F_p = (\mu F_m)^{1/m}, \quad F_m = \frac{(m+3)Q}{\pi R^3},$$

$$\sigma = F_p \left(\frac{r}{R}\right)^2 \tan \vartheta_o, \quad \sigma_e = \frac{1}{2} F_p \tan \vartheta_o;$$

$$\Phi_I(R) = (\alpha + 2\beta)(F_m)^2 \text{ for model I}, \quad \Phi_{II}(R) = (\alpha + 2\beta)(F_m)^{1+\frac{1}{m}} \text{ for model II}$$

and the pressure drops are as follows:

$$\Delta p_s = \frac{2mF_{pi}}{3} \left(1 - \beta^{\frac{3}{m}}\right) \cot \vartheta_o, \quad \Delta p_e = \frac{mF_{pi}}{3} \left(1 - \beta^{\frac{3}{m}}\right) \tan \vartheta_o, \quad (3.1)$$

$$\Delta p_{nl} = \frac{\alpha + 2\beta}{3} (F_{mi})^2 (1 - \beta^6), \quad \Delta p_{nII} = \frac{2m\mu^{\frac{1}{m}}(\alpha + 2\beta)}{3(m+1)} (F_{mi})^{1+\frac{1}{m}} \left(1 - \beta^{\frac{3}{m+3}}\right),$$

where $\beta = R_i/R_o$, $F_{mi} = F_m|_{R=R_i}$, $F_{pi} = F_p|_{R=R_i}$ and Q is the flow rate. The total pressure drop in the die for a fluid of power-law type is

$$\Delta p_I = \Delta p_s + \Delta p_e + \Delta p_{nl} \quad (3.2)$$

for model I and

$$\Delta p_{II} = \Delta p_s + \Delta p_e + \Delta p_{nII} \quad (3.3)$$

for model II.

For the Bingham type fluid one has ^[10, 11]:

$$M = \mu \frac{\frac{r}{R} Y}{\frac{r}{R} Y - 1}, \quad \sigma_e = \frac{\tau_0 Y \tan \vartheta_0}{2},$$

$$\Phi_I(R) = (\alpha + 2\beta)(F_I)^2, \quad \Phi_{II}(R) = \mu \Phi_I(R), \quad F_I = F_m \Big|_{m=1}.$$

The value of Y is given by the solution to the following equation:

$$3Y^4 - 4(3K + 1)Y^3 + 1 = 0 \quad \text{where} \quad K = \frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0}.$$

For large value of K (or small value of τ_0) and for small value of K one may assume, respectively;

$$Y_I = 4K_I + \frac{4}{3}, \quad Y_s = 1 + \sqrt{2K_s}.$$

The pressure drops are as follows:

$$\begin{aligned} \Delta p_s &= \frac{2\tau_0 \cot \vartheta_0}{3} p_v, & \Delta p_e &= \frac{\tau_0 \tan \vartheta_0}{3} p_v, \\ \Delta p_{nI} &= \frac{\alpha + 2\beta}{3} (F_{II})^2 (1 - \beta^6), & \Delta p_{nII} &= \frac{\mu(\alpha + 2\beta)}{3} (F_{II})^2 (1 - \beta^6), \end{aligned} \quad (3.4)$$

where there is for large K :

$$p_v = 4K_{II} (1 - \beta^3) - 4 \ln \beta \quad (3.5)$$

and for small K :

$$p_v = 2\sqrt{K_{si}} \left(1 - \beta^{\frac{3}{2}} \right) - \frac{3}{2} \ln \beta, \quad (3.6)$$

here $K_i = K \Big|_{R=R_i}$.

Note that here the value of K is connected with the width of quasi-solid core flow in which the fluid moves with a constant velocity; if K increases this width decreases. The total pressure drop in this case also is given by one of the formulae (3.2) or (3.3). These formulae may be re-written as:

$$\Delta p_I = \zeta_I \frac{\rho v_i^2}{2}, \quad \Delta p_{II} = \zeta_{II} \frac{\rho v_i^2}{2}, \quad \text{where} \quad v_i = \frac{Q}{\pi R_i^2}, \quad (3.7)$$

and ζ_I or ζ_{II} are the dimensionless coefficients of local pressure drop, ρ - the fluid density, v_i - the velocity in the R_i cross-section of the die. Then the coefficients ζ_I and ζ_{II} are equal to:

$$\zeta_{pI} = \zeta_p + \frac{2(m+3)^2}{3} \gamma_{pI}, \quad \zeta_{pII} = \zeta_p + \frac{4m}{3(m+1)} (m+3)^{\frac{1}{m}+1} \gamma_{pII} \quad (3.8)$$

where

$$\zeta_p = \frac{2m[2(m+3)]^{\frac{1}{m}}}{3Re(m)} \left(1 - \beta^{\frac{3}{m}} \right) (2 \cot \vartheta_o + \tan \vartheta_o) \quad (3.9)$$

and

$$\gamma_{pI} = \frac{\alpha + 2\beta}{\rho R_i^2} (1 - \beta^6), \quad \gamma_{pII} = \gamma_{pI} \mu^{\frac{1}{m}} \left(\frac{Q}{\pi R_i^3} \right)^{\frac{1}{m}-1} \left(1 - \beta^{\frac{3}{m}+3} \right) \quad (3.10)$$

for the power-law type fluid and for the Bingham type fluid:

$$\zeta_{BI} = \zeta_{BL} + \gamma_{BI}, \quad \zeta_{BII} = \zeta_{BL} + \gamma_{BII} \quad (3.11)$$

for large K and

$$\zeta_{BI} = \zeta_{Bs} + \gamma_{BI}, \quad \zeta_{BII} = \zeta_{Bs} + \gamma_{BII} \quad (3.12)$$

for small K ; here:

$$\zeta_{BI} = \frac{16}{3Re} (2 \cot \vartheta_o + \tan \vartheta_o) \left(1 - \beta^3 - \frac{1}{2} Bg \ln \beta \right), \quad (3.13)$$

$$\zeta_{Bs} = \frac{4(Bg)^{1/2}}{3Re} (2 \cot \vartheta_o + \tan \vartheta_o) \left(1 - \beta^{3/2} - \frac{3}{4} (Bg)^{1/2} \ln \beta \right), \quad (3.14)$$

$$\gamma_{BI} = \gamma_{pI}, \quad \gamma_{BII} = \mu \gamma_{pI}. \quad (3.15)$$

The Reynolds and Bingham numbers are equal, respectively, to:

$$Re(m) = \frac{\rho v_i^{2-\frac{1}{m}} (2Ri)^{\frac{1}{m}}}{\mu^{\frac{1}{m}}}, \quad Re = Re(I); \quad Bg = \frac{2R_i \tau_o}{\mu v_i}. \quad (3.16)$$

In processing of polymer melts is frequently accepted the following formula for ζ [11]:

$$\zeta = \frac{32 \cot \theta_e}{3Re} (1 - \beta^3) \quad (3.17)$$

as the first approximation for the pressure drop in the die. It is clear that this formula represents only the pressure drop due to the shear flow of Newtonian fluid.

4. CONCLUSION

An approximate method for the solution of generalized second grade fluids in converging cones has been put forward. A simple trigonometric approach allows the calculation of pressure drop within the conical die. The principal of the analysis is sufficiently simple that it can be extended to other, more complex geometries while still obtaining a tractable solution.

5. REFERENCES

- [1] Avenas P, Agassant J F, Sergent J Ph (1982) *La Mise en Forme des Matières Plastiques*, Tec-Doc. Lavoisier, Paris.
- [2] Binding D M (1988) An Approximate Analysis for Contraction and Converging Flows, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, Vol. 27, No. 2, pp 173-189.
- [3] Cogswell F N (1972) Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies, *Polym. Engng Sci.*, Vol.12, No. 1, pp 64-73.
- [4] Cogswell F N (1978) Converging Flow and Stretching Flow: a Compilation, *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, Vol. 4, No. 1, pp 23-38.
- [5] Eckmann J M, Wildman D J, Chen J L S (1986) Laminar flow studies of highly loaded suspensions in horizontal pipes, *Second Int. Symp. Slurry flows*, ASME FED v. 38, pp 85-92.
- [6] Rivlin R S, Ericksen J L (1955) Stress deformation relations for isotropic materials, *J. Rat. Mech. Anal.*, v. 4, No 4, pp 323-425.
- [7] Shulman Z P (1975) *Convective heat transfer of rheologically complex fluids* (in Russian), Energy Moscow.
- [8] Walicki E, Walicka A (1994) An approximate analysis for conical flow of viscoplastic fluids, *Reports, T.U. Zielona Góra, Fizyka-Chemia*, Nos 6÷7, pp 197-217.
- [9] Walicki E, Walicka A (1995) Pressure Drops in Conical Flow of a Molten Metal, *Solid. Metals Alloys, Proc. Conf. „Foundry ‘95”*, No. 24, pp 147-154.
- [10] Walicki E, Walicka A, Michalski D (1997) Analysis of a molten metal flow in the conical die. *Proc. Of VIII Nat. Conf.: Tendencies in Manufacturing Processes*, Zielona Góra, 16-18 Sept., pp 175-180.
- [11] Walicki E, Walicka A, Ratajczak P (1998) Flow of a generalized second grade fluid in the circular cross-section conduit. *Proc. Nat. Conf.: VI Forum of Power Engineers*, Opole, 8-10 June, pp 371-375.
- [12] Walicki E, Walicka A (1998) Basic flows of generalized second grade fluids. *XIX Symp. on Rheology of RAS*, Klaipeda, 22-27 June, Coll. Abstracts, p 78.

FLOWS OF GENERALIZED SECOND GRADE FLUIDS IN A CIRCULAR PIPE.

E. WALICKI, A. WALICKA

Technical University of Zielona Góra, Department of Mechanics
ul. Szafrana 2, P.O.Box 47, 65-016 Zielona Góra, POLAND,

SUMMARY

We examine the fully developed flows of generalized fluids of second grade in a circular pipe, due to a pressure gradient along its axis. The coefficient of shear viscosity of a fluid of second grade is replaced by a coefficient of plastic viscosity given by Shulman.

RESUME

Nous étudions des écoulements des fluides généralisés de second degré dans un tuyau circulaire causés par le gradient de pression dirigé le long de son axe. Le coefficient de la viscosité de cisaillement du fluide de second degré est remplacé par la viscosité plastique donnée par Shulman.

1. INTRODUCTION

Presently there exist several new developments in fluid mechanics that are concerned with structures within the fluids. Certain fluids, e.g., emulsions, solutions of polymers, polymer melts and suspensions are known to fall beyond the domain of applications of the classical theory of Newtonian fluids.

Several constitutive relations are used to model the non-Newtonian characteristics exhibited by some fluids. Integral models, which take the past history of deformation into account, are to be used if memory effects are important. However, for many fluids, only a very short part of the history of the deformations has an influence on the stress. The constitutive relations for these fluids may be expressed as functions of the deformation gradient and its derivatives evaluated at the current time. A material in which the stress depends only a finite number of these time derivatives is called a material of the differential type (Trusdell and Noll^[6]). The stress in a fluid of differential type of complexity j depends on the velocity gradient and its first $(j-1)$ derivatives.

As a non-Newtonian fluid model of differential type, the second grade fluid of Rivlin-Ericksen is extensively used by both theorists and experimenters. The constitutive relation for this viscoelastic fluid is given as follows^[4]:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \mu\mathbf{A}_1 + \alpha\mathbf{A}_1^2 + \beta\mathbf{A}_2 \quad (1.1)$$

where p is the pressure, μ is the coefficient of viscosity, α, β are the material moduli. \mathbf{A}_1 and \mathbf{A}_2 are the first two Rivlin-Ericksen tensors defined by:

$$\mathbf{A}_1 = \mathbf{L} + \mathbf{L}^T, \quad \mathbf{A}_2 = \dot{\mathbf{A}}_1 + \mathbf{A}_1 \mathbf{L} + \mathbf{L}^T \mathbf{A}_1, \quad \mathbf{L} = \text{grad } \mathbf{v}, \quad (1.2)$$

where \mathbf{v} is the velocity vector and $(\dot{})$ represents the material derivative with respect to time. Dunn^[1] studied a more general class of Rivlin-Ericksen fluid where

$$\mu = \mu_0(\mathbf{A}_1) + \mu_1(\mathbf{A}_1) \mathbf{A}_2 \cdot \mathbf{A}_2, \quad \alpha = \alpha(\mathbf{A}_1), \quad \beta = \beta(\mathbf{A}_1). \quad (1.3)$$

In the cited paper the thermodynamic restrictions which must be imposed on material coefficients as the necessary conditions of physical existence of such fluids are presented. For the simple fluid of second grade given by Eq. (1.1) these restrictions take the form:

$$\mu \geq 0, \quad \alpha + \beta = 0, \quad \beta \geq 0. \quad (1.4)$$

Although the restrictions (1.4) are the consequences of the theory, they are not experimentally verified.

Many fluids of engineering interest appear to exhibit yield behaviour, where flow occurs only when the imposed stress exceeds a critical yield stress. To describe the rheological behaviour of such viscoplastic fluids the non-linear model of Shulman^[5] may be used:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + M\mathbf{A}_1, \quad M = \left[\tau_0^n + (\mu A)^{\frac{1}{m}} \right]^n A^{-1}, \quad A = \left[\frac{1}{2} \text{tr}(\mathbf{A}_1^2) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1.5)$$

where τ_0 is the yield shear stress, μ is now the coefficient of plastic viscosity, m and n are non-linearity indices, A is the second invariant of the stretching tensor. By reducing the coefficients in the Shulman equation one can obtain simpler models describing the flow of viscoplastic fluid. Such viscoplastic fluids may include some polymer liquid crystals and some filled thermoplastics and they can manifest the stresses that develop orthogonal to planes of shear (Ekman et al.^[2]).

The problem of utilization of natural or synthetic lubricants and industrial oils depends on the effectiveness of handling and injecting of coal-oil slurries. It has been demonstrated (Tsai et al.^[7]) that the coal-slurries manifest also normal-stress effects.

To obtain a model that does exhibit both viscoplastic and viscoelastic behaviour we propose the following two constitutive equations^[10]:

– model I:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + M\mathbf{A}_1 + \alpha\mathbf{A}_1^2 + \beta\mathbf{A}_2, \quad (1.6)$$

– model II:

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + M(\mathbf{A}_1 + \alpha\mathbf{A}_1^2 + \beta\mathbf{A}_2). \quad (1.7)$$

In this case, when $\alpha = \beta = 0$, both models reduce to the Shulman model and when $\tau_0 = 0$, $m = n = 1$, both models become the model for the fluid of second grade. In special case, when $\tau_0 = 0$, $n = 1$, these models reduce to those ones proposed by Man and Sun [3]. It should be remarked that both the models (I) and (II) are special cases of fluids of complexity 2. The aim of this paper is a study of flows of generalized second grade fluids given here as model I or model II in a circular pipe.

2. POISEUILLE FLOW IN A CIRCULAR PIPE

Let us consider the steady laminar flow of a generalized second grade fluid in a circular pipe of radius R (Fig. 1). We seek the velocity field in the form:

$$\mathbf{v} = v_z(r)\mathbf{k}. \quad (2.1)$$

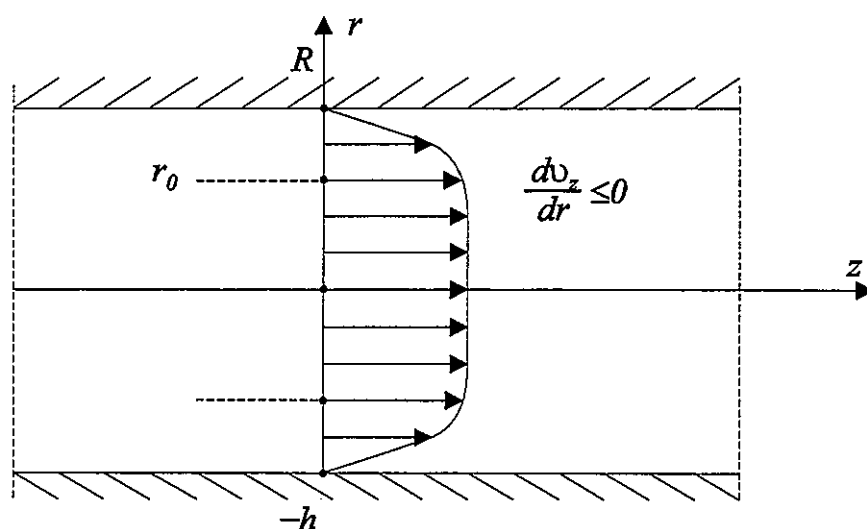


Fig. 1. Coordinate system and flow field for a circular pipe.

Substituting Eqs (1.6) or (1.7) and (2.1) into the balance of linear momentum:

$$\rho \frac{dv}{dt} = \text{div T}, \quad (2.2)$$

and using the fact that the fluid can undergo only isochoric motion (incompressibility constraint), i.e., $\text{div v} = 0$, we obtain for model I:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = (\alpha + 2\beta) \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[r \left(\frac{dv_z}{dr} \right)^2 \right], \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[rM \frac{dv_z}{dr} \right], \quad (2.4)$$

and for model II:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = (\alpha + 2\beta) \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[rM \left(\frac{dv_z}{dr} \right)^2 \right], \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left[rM \frac{dv_z}{dr} \right]; \quad (2.6)$$

here

$$M = \left[\tau_0^n + \left(-\mu \frac{dv_z}{dr} \right)^{\frac{1}{m}} \right]^n \left(-\frac{dv_z}{dr} \right)^{-1}. \quad (2.7)$$

Note, that the common form of Eqs (2.4) and (2.6) may be presented as:

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} (r\tau_{rz}) \quad (2.8)$$

where

$$\tau_{rz} = - \left[\tau_0^n + \left(-\mu \frac{dv_z}{dr} \right)^{\frac{1}{m}} \right]^n. \quad (2.9)$$

For a fluid with a yield shear stress there exists a quasi-solid core flow bounded by a surface laying at

$$r = r_0 \quad \text{for which the shear stress is:} \quad \tau_{rz} = \tau_0. \quad (2.10)$$

The boundary conditions for velocity component v_z are stated as follows:

- on the pipe wall

$$v_z = 0 \quad \text{for} \quad r = R, \quad (2.11)$$

- on the liquid surface of core flow

$$\frac{dv_z}{dr} = 0 \quad \text{for} \quad r = r_0. \quad (2.12)$$

Integrating Eq. (2.8) and assuming that the value of τ_{rz} is limited on the axis of z one has

$$\frac{r}{2} \frac{\partial p}{\partial z} = \tau_{rz}, \quad (2.13)$$

but for $r = r_0$

$$\left(-\frac{r_0}{2} \frac{\partial p}{\partial z}\right) = \tau_0. \quad (2.14)$$

Putting (2.9) into (2.13) one obtains

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{1}{\mu} \left[\left(-\frac{r}{2} \frac{\partial p}{\partial z}\right)^{\frac{1}{n}} - \tau_0^{\frac{1}{n}} \right]^m. \quad (2.15)$$

Integrating this equation and taking into account the boundary conditions (2.11) one gets:

- for shear flow

$$v_{zs} = \frac{r_0}{\mu} \left(\frac{r_0 \tau_0}{R}\right)^{\frac{m}{n}} Y^{\frac{m}{n}} \sum_{i=0}^m \Phi_i \left[1 - \left(\frac{r}{R}\right)^{\frac{m+n-i}{n}} \right], \quad (2.16)$$

- for core flow

$$v_{zc} = v_{zs}(r_0); \quad (2.17)$$

where

$$\Phi_i = (-1)^i \frac{n}{m+n-i} C_m^i Y^{\frac{m+n-i}{n}}, \quad (2.18)$$

$$Y = -\frac{R}{2\tau_0} \frac{\partial p}{\partial z}; \quad (2.19)$$

$$C_m^i = \frac{m!}{i!(m-i)!}.$$

The flow rate Q is defined as:

$$Q = 2\pi \int_0^R v_z r dr = 2\pi \left[\int_0^{r_0} v_{zc} r dr + \int_{r_0}^R v_{zs} r dr \right].$$

Using here the expressions (2.16) and (2.17) one obtains

$$Q = \frac{\pi R \tau_0^{\frac{m}{n}}}{\mu} Y^{-3} \sum_{i=0}^m (-1)^i \frac{n}{m+3n-i} C_m^i \left[Y^{\frac{m+3n-i}{n}} - 1 \right]. \quad (2.20)$$

Table 1 presents the particular cases of this equation for various values of m and n .

Table 1

No/Author(s)	Formula	Plasticity number $K_{(n)}^{(m)} =$
(2.21) Shulman	$\sum_{i=0}^m (-1)^i \frac{n}{m+3n-i} C_m^i \left(Y^{\frac{m+3n-i}{n}} - 1 \right) +$ $-Y^3 K_{(n)}^{(m)} = 0$	$\frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0^{\frac{m}{n}}}$
(2.22) Casson $m = n$	$\sum_{i=0}^n (-1)^i \frac{n}{4n-i} C_n^i \left(Y^{\frac{4n-i}{n}} - 1 \right) - Y^3 K_{(n)}^{(n)} = 0$	$\frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0}$
(2.23) Casson „simple” $m = n = 2$	$21Y^4 - 48Y^{\frac{7}{2}} + 28Y^3 \left(1 - 3K_{(2)}^{(2)} \right) - 1 = 0$	$\frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0}$
(2.24) Vocadlo $m = 1$	$\frac{3n}{3n+1} Y^{\frac{3n+1}{n}} - Y^3 \left(1 + 3K_{(n)}^{(1)} \right) + \frac{1}{3n+1} = 0$	$\frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0^{\frac{1}{n}}}$
(2.25) Herschel-Bulkley $n = 1$	$(Y-1)^{m+1} \left[Y^2 + \frac{2Y}{m+2} + \frac{2}{(m+1)(m+2)} \right] +$ $-(m+3)Y^3 K_{(1)}^{(m)} = 0$	$\frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0^m}$
(2.26) Bingham $m = n = 1$	$3Y^4 - 4Y^3 \left(1 + 3K_{(1)}^{(1)} \right) + 1 = 0$	$\frac{\mu Q}{\pi R^3 \tau_0}$
(2.27) Ostwald-de Waele $n = 1, \tau_0 = 0$	$\left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right) = 2 \left[\frac{\mu(m+3)Q}{\pi R^{m+3}} \right]^{\frac{1}{m}}$	—
(2.28) Reiner - Rivlin and Newton $m = n = 1, \tau_0 = 0$	$\left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right) = \frac{8\mu Q}{\pi R^4}$	—

Having the solution Y_s to Eqs (2.21)–(2.26) from Table 1 one may find from (2.19):

$$\left(-\frac{\partial p}{\partial z} \right) = \frac{2\tau_0}{R} Y_s \quad (2.29)$$

and next, from (2.15):

$$\frac{dv_z}{dr} = -\frac{\tau_0^{\frac{m}{n}}}{\mu} \left[\left(\frac{r}{R} Y_s \right)^{\frac{1}{n}} - 1 \right]^m \quad (2.30)$$

Having the above expression we can find the following equations:

– from Eq. (2.3) for model *I*:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{(\alpha + 2\beta)\tau_0^n}{\mu^2} \sum_{i=0}^{2m} (-1)^i \frac{2m+n-i}{n} C_{2m}^i \left(\frac{Y_s}{R}\right)^{\frac{2m-i}{n}} r^{\frac{2m-n-i}{n}}, \quad (2.31)$$

– from Eq. (2.5) for model *II*:

$$\frac{\partial p}{\partial r} = \frac{(\alpha + 2\beta)\tau_0^{\frac{m+n}{n}}}{\mu^2} \sum_{i=0}^m (-1)^i \frac{m+2n-i}{n} C_m^i \left(\frac{Y_s}{R}\right)^{\frac{m+n-i}{n}} r^{\frac{m-i}{n}}. \quad (2.32)$$

Integrating the Eqs (2.31) and (2.32) and taking into account the relationship (2.29) we obtain, respectively:

$$p(r, z) = C - \frac{2\tau_0 Y_s z}{R} + \frac{(\alpha + 2\beta)\tau_0^{\frac{2m}{n}}}{\mu^2} \left[\sum_{i=0}^{2m} (-1)^i \frac{2m+n-i}{2m-i} C_{2m}^i \left(\frac{r}{R} Y_s\right)^{\frac{2m-i}{n}} + \ln r \right] \quad (2.33)$$

for model *I* and

$$p(r, z) = C - \frac{2\tau_0 Y_s z}{R} + \frac{(\alpha + 2\beta)\tau_0^{\frac{m+n}{n}}}{\mu^2} \sum_{i=0}^m (-1)^i \frac{m+2n-i}{m+n-i} C_m^i \left(\frac{r}{R} Y_s\right)^{\frac{m+n-i}{n}}. \quad (2.34)$$

for model *II*; here C is an arbitrary constant.

The values of Y_s for different fluids one may find in the papers of Walicki and Walicka [8,11].

For the generalized second grade fluid of power-law type (when $\tau_0 = 0$, $n = 1$) there are [9]:

$$p(r, z) = C - 2 \left[\frac{\mu(m+3)Q}{\pi R^{m+3}} \right]^{\frac{1}{m}} z + \frac{(\alpha + 2\beta)(2m+1)(m+3)^2 Q^2}{2m\pi^2 R^{2m+6}} r^{2m} \quad (2.35)$$

for model *I* and

$$p(r, z) = C - 2 \left[\frac{\mu(m+3)Q}{\pi R^{m+3}} \right]^{\frac{1}{m}} z + \frac{(\alpha + 2\beta)(m+2)\mu^{\frac{1}{m}}}{m+1} \left[\frac{(m+3)Q}{\pi R^{m+3}} \right]^{\frac{m+1}{m}} r^{m+1}. \quad (2.36)$$

for model *II*.

3. CONCLUSION

The results obtained here may be used in engineering practice to calculate:

- generalized viscoelastic flows,
- non-linear viscoplastic flows if $\alpha = \beta = 0$,
- viscoelastic flows if $\tau_0 = 0$, $m = n = 1$,
- Newtonian flows if $\alpha = \beta = \tau_0 = 0$, $m = n = 1$

in a circular pipe.

4. REFERENCES

- [1] Dunn J E (1990) Arbitrary normal stress data and a fluid of differential type, *Rheologica Acta*, v. 29, No 1, pp 98-102.
- [2] Eckmann J M, Wildman D J, Chen J L S (1986) Laminar flow studies of highly loaded suspensions in horizontal pipes, *Second Int. Symp. Slurry flows, ASME FED v. 38*, pp 85-92.
- [3] Man C S, Sun Q X (1987) On the significance of normal stress effects in the flow of glaciers, *J. Glaciology*, v. 33, No 115, pp 268-273.
- [4] Rivlin R S, Ericksen J L (1955) Stress deformation relations for isotropic materials, *J. Rat. Mech. Anal.*, v. 4, No 4, pp 323-425.
- [5] Shulman Z P (1975) Convective heat transfer of rheologically complex fluids (in Russian), *Energy Moscow*.
- [6] Trudell C, Noll W (1965) The nonlinear field theories of mechanics. In: *Handbuch der Physik*, Springer, Berlin.
- [7] Tsai C Y, Novack M, Roffe G (1988) Rheological and heat transfer characteristics of flowing Coal-water mixtures, *Final Report, DOE/MC 23255-2763*.
- [8] Walicki E, Walicka A (1994) An approximate analysis for conical flow of viscoplastic fluids, *Reports, T.U. Zielona Góra, Fizyka-Chemia*, Nos 6÷7, pp 197-217.
- [9] Walicki E, Walicka A, Ratajczak P (1998) Flow of a generalized second grade fluid in the circular cross-section conduit. *Proc. Nat. Conf.: VI Forum of Power Engineers, Opole, 8-10 June*, pp 371-375.
- [10] Walicki E, Walicka A (1998) Basic flows of generalized second grade fluids. *XIX Symp. on Rheology of RAS, Klaipeda, 22-27 June, Coll. Abstracts*, p 78.
- [11] Walicki E, Walicka A (1998) Simulation of the conical flow of a molten metal, *Canadian Metallurgical Quart.*, (in press).

RHEOLOGIE ET CONFORMATION DES POLYMERES NEMATIQUES SOUS DEFORMATION

V. Fourmaux-Demange¹, F. Boué¹, J.P. Cotton¹, L. Hilliou², P. Martinoty², P. Keller³, A. Brûlet¹.

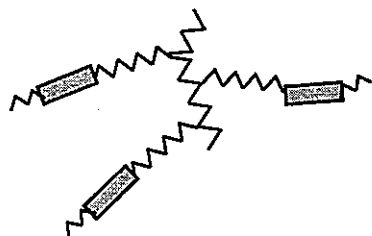
¹LLB (CEA-CNRS), CEA/Saclay, F91191 Gif/Yvette

²LUDFC, ULP, 4 rue Blaise Pascal, F67070 Strasbourg.

³Institut Curie, Section de Recherche, F75231 Paris cedex 05

Résumé

Les polymères nématiques¹ en peigne sont formés de petites molécules cristal liquides reliées chimiquement à chaque monomère d'un polymère linéaire par un espaceur. Le fondu de ce polymère présente une phase isotrope et une phase nématique qui, à basse température présente des fluctuations smectiques. Six masses moléculaires différentes de ce polymère ont été étudiées :



- par rhéologie classique, afin de déterminer les temps terminaux et les viscosités,

- par diffusion de neutrons aux petits angles pour déterminer la conformation de ces chaînes dans des échantillons uniaxialement étirés en fonction de la relaxation,

- par diffusion de rayons X pour déterminer l'orientation moyenne des bâtonnets mésogènes dans la phase nématique, au cours des étapes de l'étirement et de la relaxation du polymère.

Les résultats² obtenus montrent que ces polymères présentent une dynamique originale. En effet, bien que les longueurs N de ces polymères soient trop courtes pour être enchevêtrés, ils ne suivent pas la dynamique de Rouse. D'abord car, les mesures de rhéologie³ montrent que le temps terminal τ_{ter} varie comme $N^{2.6}$ au lieu de N^2 et la viscosité η_0 varie comme $N^{1.3}$ au lieu de N . Mais surtout car dans la phase isotrope, la relaxation, à courte distance à l'intérieur de la chaîne, est plus rapide que celle de Rouse. Dans la phase nématique la chaîne relaxe de la même façon de l'échelle du monomère à celle de l'ensemble du polymère (pseudo affinement). Cette relaxation **microscopique**, décroît comme une exponentielle étirée dont le paramètre est le temps terminal **macroscopique**, celui déterminé par rhéologie. Par ailleurs, il est montré que l'alignement de la phase nématique n'a pas lieu au cours de l'étirement de l'échantillon mais pendant la relaxation.

Ces résultats sont discutés en les décomposant en terme de dynamique de polymères en peigne, observée en phase isotrope, à laquelle se superposent les interactions nématiques, observées en phase nématique.

¹ J.P. Cotton, F. Hardouin, Prog. Polym. Sci., 22(1997)795.

² V. Fourmaux-Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, Macromolecules, 31(1998)801.

³ V. Fourmaux-Demange A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Keller, L. Hilliou, P. Martinoty, F. Boué, soumis à Macromolecules, (1998).

VISUALISATION D'ÉCOULEMENTS TOURBILLONNAIRES A L'AIDE D'UN TRACEUR VISCOELASTIQUE

Y. LE GUER¹, L. LALANNE¹, J.P. HABAS², R. CREFF¹

1 Laboratoire de Transferts Thermiques - EA 1932 Centre Technologique Hélicoparc - Université de Pau et des Pays de l'Adour - 64000 Pau - E-mail : leguer@univ-pau.fr

2 Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels - ESA CNRS 5067 - Université de Pau et des Pays de l'Adour - 64000 Pau

RESUME

Nous présentons une nouvelle méthode qui permet de visualiser les structures compliquées d'écoulements turbulents ou tourbillonnaires. Celle-ci consiste à suivre en écoulement les évolutions d'un mince filament de traceur qui combine des propriétés rhéologiques épaississantes et fortement élongationnelles. Le traceur viscoélastique est composé d'un mélange de solutions de polymère et de surfactant. Les visualisations sont réalisées au sein d'une maquette d'oscillateur fluidique installée sur une boucle hydrodynamique.

Mots-clés : visualisation d'écoulement, traceur viscoélastique, tourbillons.

ABSTRACT

We present a new method to visualize complex flow patterns of turbulent or vortex flows. It consists to follow the evolution of a thin thread tracer which combines shear-thickening and high extensional rheologic properties. The experiments were performed on a fluidic oscillator make-up installed in a water tunnel. The viscoelastic tracer is made of mixed solutions of polymer and surfactant.

Keywords : flow visualization, viscoelastic tracer, eddies.

1. INTRODUCTION

De nombreuses méthodes existent pour visualiser les écoulements complexes turbulents ou a recirculations [1]. Citons à titre d'exemples l'introduction de particules réfléchissantes, de bulles de gaz, de colorants pour les liquides et de fumées pour les gaz. Des méthodes optiques (variation d'indice de réfraction), chimiques ou nucléaires existent encore, ces dernières sont en général plus difficiles à mettre en œuvre car elles nécessitent un matériel lourd.

Nous nous sommes intéressés à la technique de visualisation simple utilisant l'injection de filets de traceur dans l'écoulement.

La visualisation des structures d'écoulements complexes rend l'utilisation de filets de traceurs classiques inopérante en raison de leur diffusion et dispersion très rapide dans le fluide étudié. En effet, pour des écoulements turbulents, lorsque le nombre de Schmidt est grand, les frontières du traceur diffèrent des frontières de vortécité en raison de la rapide diffusion du traceur introduit en amont de la position d'observation.

Pour éviter ce problème, nous avons mis au point un nouveau traceur à base d'une solution de polymère de forte masse moléculaire (le polyéthylène oxyde).

L'utilisation de polymères ajoutés au sein de fluides est bien connue [2] pour obtenir une réduction conséquente du frottement en canalisation mais leur utilisation pour la visualisation est nouvelle [3].

Les propriétés rhéologiques élongationnelles du polymère favorisent la formation en filament, la masse moléculaire élevée permet de réduire considérablement la diffusion. La stabilité de l'interface du filament est renforcée par l'ajout d'un surfactant de type "C₁₆TASal" dans la solution de polymère.

Une étude rhéologique a permis de caractériser le comportement du traceur seul sous cisaillement.

Des essais sur une boucle hydrodynamique ont permis de tester le traceur réalisé et d'observer les structures tourbillonnaires se développant au sein d'une maquette d'oscillateur fluide (application à la conception d'un débitmètre statique).

2. PARTIE EXPERIMENTALE

Produits et préparation des solutions

La base de polymère utilisée pour la réalisation du traceur est du polyéthylène oxyde (PEO) de forte masse moléculaire $M_w = 4.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ (Polyox WSR-301 de Union Carbide). Ce polymère est de type rhéofluidifiant.

Les échantillons étudiés sont obtenus en dispersant la fine poudre de polymère (0,5 g) dans une solution d'eau déminéralisée (100 ml) et de méthanol (20 ml). Le méthanol est utilisé pour faciliter la solubilisation du polymère dans l'eau. Cette solution est ensuite mélangée dans la solution aqueuse de surfactant C₁₆TASal au comportement rhéoépaississant.

La solution de surfactant est préparée en mélangeant 2% massique de céthyltriméthylammonium bromide (CTAB, surfactant cationique) avec, à masse égale, du salicylate de sodium (NaSal), le tout dilué dans 100 ml d'eau distillée. La présence du sel a pour effet d'écranter les interactions électrostatiques. Pour ces concentrations, nous sommes bien au dessus de la concentration micellaire critique.

La solution est homogénéisée au moins 1/2 heure sous faible agitation mécanique puis on la laisse dégazer au repos. Enfin, le traceur, translucide, est rendu visible par l'adjonction d'une petite quantité de peinture blanche émulsionnée et d'une très petite quantité de fluoresceine.

Mesures rhéologiques

Les mesures ont été effectuées à 22°C avec un rhéomètre Rhéomat 30 de type Couette à cylindres coaxiaux (entrefer 3 mm). Dans nos manipulations, le gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ est maintenu à une valeur constante. L'évolution de la contrainte $\sigma(t)$ est alors enregistrée sur des durées pouvant aller jusqu'à 28 mn. Le rapport de la contrainte sur le gradient de cisaillement permet le calcul de la viscosité dynamique apparente du produit. Enfin, lorsque la contrainte tend vers une valeur constante, il est alors possible d'estimer la « viscosité limite » de l'échantillon pour le gradient de cisaillement considéré. Ces mesures ont été reproduites à différents gradients de cisaillement compris entre $1,5 \text{ s}^{-1}$ et 35 s^{-1} .

Application à la visualisation de structures complexes d'écoulements

Le traceur est introduit dans la boucle hydrodynamique par un injecteur tubulaire cylindrique de faible diamètre (0,9 mm) situé dans une portion droite de canalisation environ 200 mm en amont de la maquette. Son écoulement est gravitaire, le débit est soigneusement ajusté de façon à ce que le traceur soit entraîné à la vitesse du fluide. La boucle hydrodynamique est représentée sur la figure 1.

L'enregistrement des visualisations se fait par l'intermédiaire d'une caméra vidéo CCD couleur Sony DXC 151AP ou d'une caméra noir et blanc Cohu 4912 reliée à une carte d'acquisition et de numérisation Scion CG-7 24 bits couleur installée sur un PC.

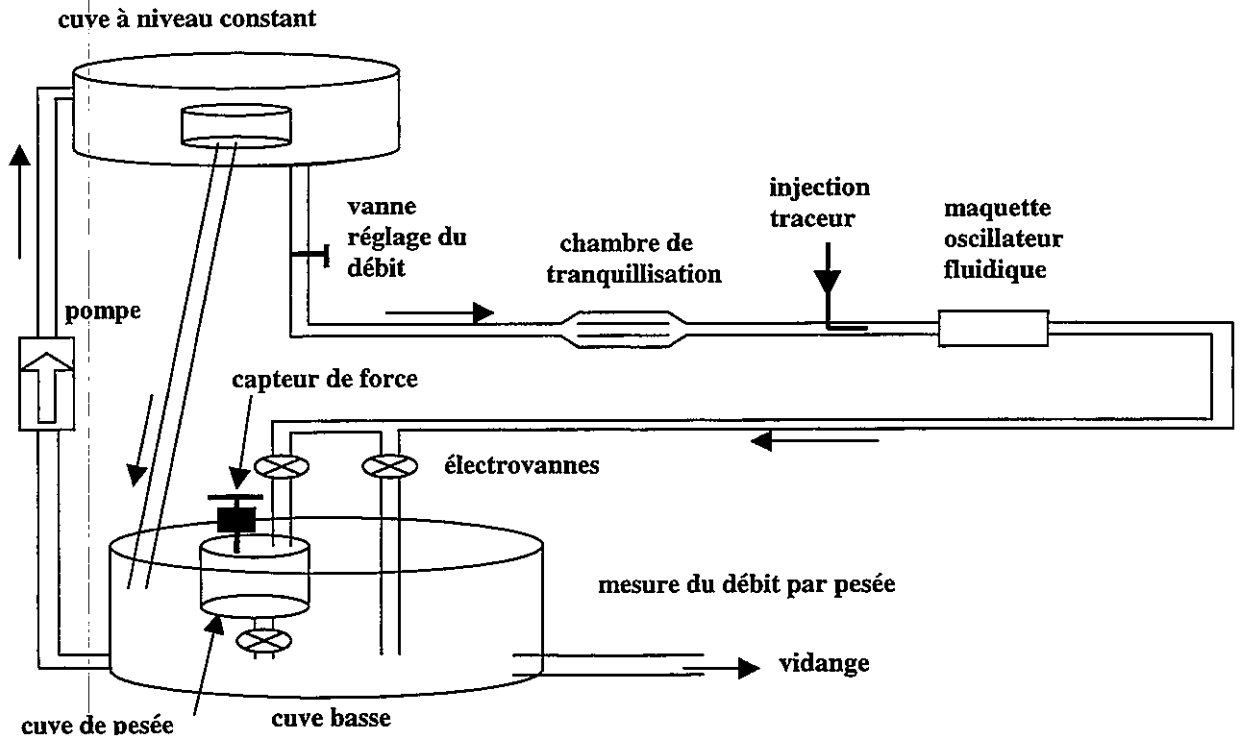


Figure 1 : Schéma de la boucle hydrodynamique.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Solutions préparées

Avant d'obtenir la solution définitive utilisée pour le traceur (voir ci-dessus), différents essais ont été effectués. Les principaux résultats sont les suivants :

- en l'absence de méthanol, le Polyox est très difficile à disperser dans l'eau,
- s'il y a trop de méthanol 100 ml pour 100 ml d'eau, le traceur diffuse beaucoup en écoulement,
- si la quantité de Polyox est insuffisante (0,25 g), le traceur diffuse également,
- la solution retenue est stable dans le temps.

Mesures rhéométriques

Les premières manipulations que nous avons réalisées sur le produit consistaient à effectuer un balayage rapide (150 s) en gradient de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ sur l'échantillon. Ces résultats semblaient indiquer que le traceur viscoélastique présentait un comportement newtonien. Pourtant, en effectuant des mesures à gradient de cisaillement fixé et en enregistrant la viscosité dynamique à intervalle de temps régulier, nous avons alors observé que cette grandeur augmentait dans un premier temps, puis tendait vers une valeur limite. Ce comportement est qualifié d'antithixotropie (figure 2). Dans une dernière étape, la valeur limite de la viscosité a été relevée dans la zone de plateau puis tracée en fonction du gradient de cisaillement de l'expérience (figure 3). Elle peut être décrite de manière très satisfaisante par une loi en puissance du type Oswald : $\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$, avec $n = 0,18$. Dans ce dernier cas, le produit peut être qualifié de rhéofluidifiant puisque sa viscosité limite diminue lorsque le gradient de cisaillement augmente. Il est à noter que ces deux propriétés (antithixotropie et rhéofluidification) n'étaient pas initialement mises en évidence directement par une analyse

rhéologique classique (en balayage de gradient de cisaillement) car les temps de mesures utilisés étaient alors trop courts.

La propriété d'antithixotropie pourrait être expliquée par une structuration des micelles vers une phase nématique. Selon Hartmann et al. [4] dans le cas de l'étude d'une solution de CTAB+NaSal, les molécules du sel s'adsorbent fortement sur la surface micellaire avec les groupes carboxyliques COO^- se dirigeant vers l'extérieur de la micelle, ce qui favorise la croissance micellaire et induit une augmentation de la viscosité. Berret et al. [5] stipulent la coexistence de deux états particuliers (réseau viscoélastique enchevêtré et courts agrégats purement visqueux) pour expliquer le comportement antithixotrope d'une solution de CTAB. Nous pensons que l'utilisation d'une concentration supérieure en $\text{C}_{16}\text{TASal}$ n'est pas souhaitable, car la longueur des micelles croît avec la concentration, ce qui aura pour effet de rendre moins flexible le filament de traceur et diminuera par conséquent son aptitude à suivre l'écoulement étudié.

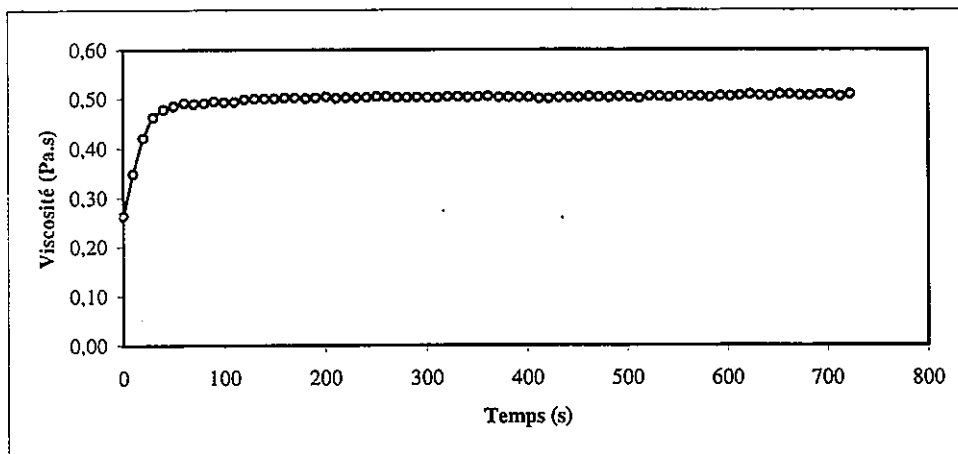


Figure 2 : Evolution de la viscosité en fonction du temps (à gradient de vitesse constant $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$).

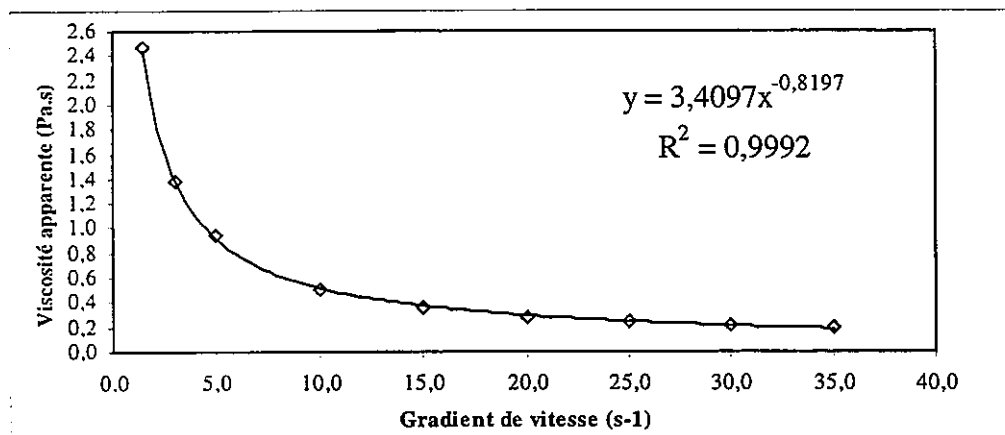


Figure 3 : Evolution de la viscosité apparente η en fonction du gradient de vitesse.

Visualisations en écoulement

Nous rappelons que les filaments de traceur que l'on observe sont les lignes d'émission de l'écoulement qui, en écoulement instationnaire, ne correspondent pas aux trajectoires ni aux lignes de courant.

La maquette en Plexiglas au sein de laquelle nous étudions l'écoulement est constituée principalement de deux chambres. La première est la chambre de conditionnement qui a pour

objet de créer un jet bidimensionnel à sa sortie et la seconde est la chambre dans laquelle le jet bidimensionnel va osciller. Cette chambre contient un obstacle de forme particulière. Les deux chambres sont reliées par la buse de largeur $d = 10$ mm.

La maquette est positionnée entre deux sections droites de conduite cylindrique horizontale.

A faible nombre de Reynolds ($Re = V.d/\nu < 500$, V est la vitesse moyenne de débit à la sortie de la buse), bien que sa masse volumique soit très proche de celle de l'eau, le traceur a tendance à sédimenter. Au delà de $Re = 500$, le traceur suit bien les filets fluides. Si la température du traceur n'est pas voisine de celle de l'eau, des effets de flottabilité apparaissent. Cela se produit lorsque la température du traceur est plus forte que celle de l'eau de ville qui s'écoule en circuit ouvert dans le montage, d'où une élévation du filament dans la conduite.

La figure 4 présente le filament de traceur à sa sortie de l'injecteur tubulaire pour un nombre de Reynolds égal à 3500. Bien que l'écoulement soit turbulent, on remarque que le traceur ne diffuse pas dans l'écoulement. A cette vitesse la forte élasticité du traceur permet au filament de résister longtemps dans les zones d'écoulement avant de rompre sous l'effet du cisaillement. Les détails des structures sont observables à l'œil nu mais très peu visibles sur les images numérisés.

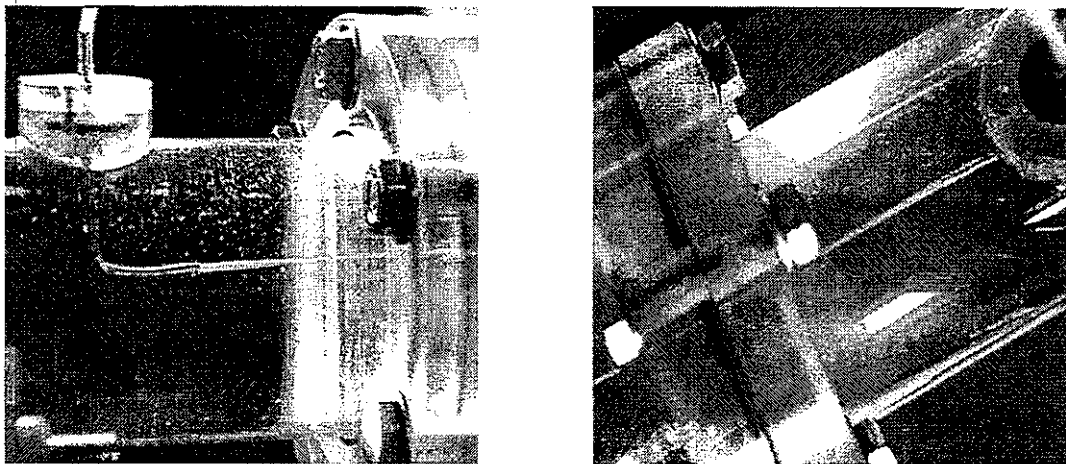


Figure 4 : Détails de l'injecteur au sein du tube en Plexiglas : à gauche vue latérale, à droite vue de dessus. $Re = 3500$.

A plus faible vitesse, les structures tourbillonnaires de l'écoulement sont bien observables et le filament de traceur ne se fragmente jamais. Nous remarquons par exemple sur la figure 5 le développement latéral d'une structure tourbillonnaire très bien définie lorsque le fluide issu de la conduite cylindrique se déverse dans le conditionneur d'écoulement.

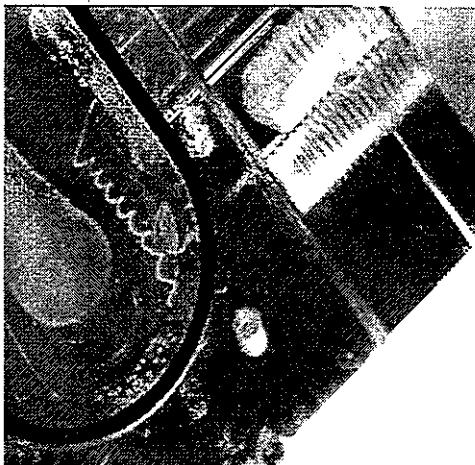


Figure 5 : $Re = 620$, vue de dessus inclinée. Développement d'une structure tourbillonnaire à l'entrée du conditionneur. La profondeur de la maquette est de 70 mm.

Sur la figure 6, pour un nombre de Reynolds égal à 1230, nous observons l'écoulement à trois instants différents. L'oscillation de gauche à droite du filament de traceur est très nette à la sortie de la buse dans la zone définie par la couche de cisaillement. A partir de l'enregistrement vidéo de l'évolution du traceur il est possible de trouver la fréquence d'oscillation du jet.

Dans la partie haute du conditionneur nous retrouvons la structure tourbillonnaire observée sur la figure 5, cette fois elle se développe vers la droite. En fait, nous avons pu identifier dans cette zone quatre tourbillons qui résultent de la présence de deux symétries (l'une droite-gauche par rapport à un plan vertical amont-aval et l'autre haut-bas par rapport à un plan horizontal situé à 35 mm du fond des chambres) et de la stationnarité de l'écoulement à cet endroit. Dans la partie courbe du conditionneur, les tourbillons disparaissent et le filament reste bien horizontal indiquant un écoulement plan dans cette zone. Par contre dans la chambre d'oscillation en aval de la buse, l'écoulement observé est fortement tridimensionnel, la forme prise par le filament indique la présence de grosses structures cohérentes.

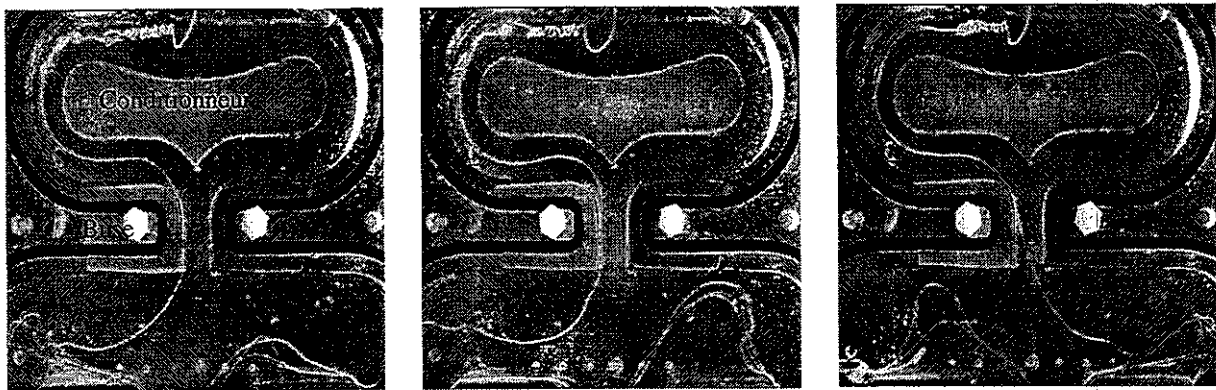


Figure 6 : $Re = 1230$. Vue de dessus de la maquette : écoulement du haut vers le bas. Illustration de l'écoulement autour du conditionneur et de l'oscillation du traceur à la sortie de la buse (10 mm de large x 70 mm de profondeur, perpendiculaire au plan de l'image).

Sur la figure 7 (partie conditionneur), nous pouvons remarquer que le pas de l'enroulement tourbillonnaire devient de plus en plus petit à mesure que le nombre de Reynolds augmente. Corrélativement nous observons une rotation de plus en plus rapide traduisant l'augmentation de la vorticité.

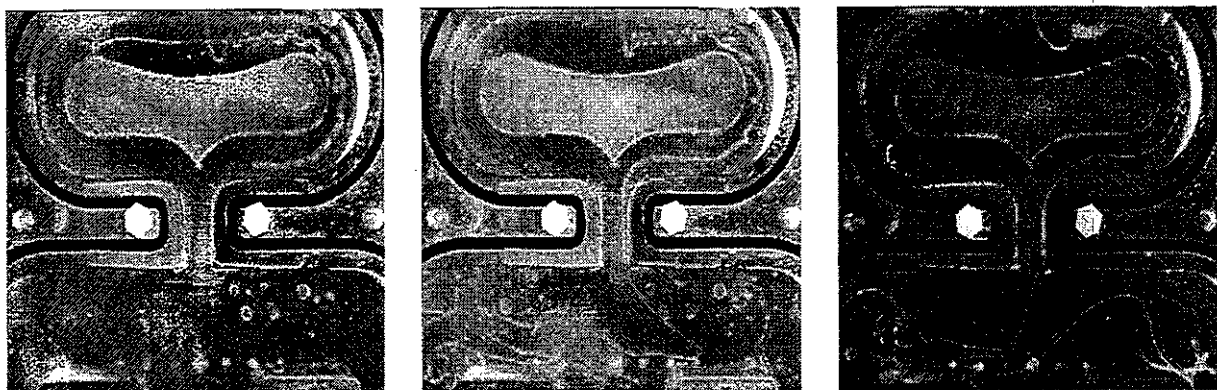


Figure 7 : De gauche à droite, $Re = 400, 620, 1230$. Illustration du changement du pas de l'enroulement tourbillonnaire en fonction du nombre de Reynolds.

En ce qui concerne des mesures précises de longueur d'onde, Blanchard et al. [6] ont montré dans leur étude d'interaction d'un jet avec un écoulement transversal qu'une injection polymérique pouvait provoquer une amplification du processus d'apparition et d'évolution tourbillonnaire. Des écarts de longueur d'onde spatiale séparant deux structures tourbillonnaires de 9% ont pu être mis en évidence.

4. CONCLUSION

Nous avons mis au point une technique de visualisation des écoulements qui utilise les filaments d'un fluide viscoélastique comme traceur.

Une étude rhéologique a révélé un comportement complexe : le traceur est antithixotrope lorsque qu'un gradient de cisaillement constant est imposé dans le temps et présente un comportement rhéofluidifiant lorsque le gradient de cisaillement augmente. L'action du temps et l'évolution du gradient de cisaillement agissent donc de façon opposée sur le comportement du traceur en écoulement.

Les principaux avantages liés à l'utilisation de ce traceur viscoélastique sont les suivants :

- réalisation de filaments qui conservent leur cohérence même pour de grands nombres de Reynolds et des zones d'écoulement fortement cisillées,
- mise en évidence rapide de structures très fines dans l'écoulement,
- une masse volumique proche de celle de l'eau qui permet de réduire la sédimentation et les effets de poussée d'Archimède,
- une facilité de mise en œuvre et un coût très modeste des solutions produites,
- une technique de visualisation adaptable à différents types d'écoulements turbulents, séparés, à vortex, stationnaires ou instationnaires.

Remerciements

Nous tenons particulièrement à remercier J.W Hoyt pour ses conseils concernant la préparation du traceur, G. Greboval et J. Claracq pour leur participation aux essais ainsi que la société Gaz du Sud Ouest et le Conseil Régional d'Aquitaine pour leur soutien financier.

4. REFERENCES

- [1] GAD-EL-HAK M. (1988). Visualization techniques for unsteady flows: an overview. *J. of Fluid Eng.* 110 : 231-243.
- [2] HOYT J.W., SELLIN R.H.J. (1991). Polymer "thread" and drag reduction. *Rheol Acta* 30 307-315.
- [3] HOYT J.W., SELLIN R.H.J. (1996). Visualization of flow around circular cylinders at high Reynolds numbers. 3rd Symposium on Engineering Turbulence Modeling and Measurements, May 27-29, Crete, Greece.
- [4] HARTMANN V., CRESSELY R. (1996) Passage pour une solution de CTAB, du rhéoépaississement à une structure en bande de cisaillement par addition de NaSal ou variation de la température. *Cahiers Rhéol.*, 15 : 152-157.
- [5] BERRET J.F., GAMEZ-CORRALES R., OBERDISSE J., WALKER L.M., LINDNER P. (1998) Flow-structure relationship of shear-thickening surfactant solutions. *Europhys. Lett.* 41 (6) : 677-682.
- [6] BLANCHARD J.N., BRUNET Y., MERLEN A. (1997). Etude par visualisations d'une interaction d'un jet avec un écoulement transversal perpendiculaire. 7ème Colloque National Visualisation et traitement d'images en mécanique des fluides, 3-6 juin, Saint-Louis, France, 209-214.

"RHEOLOGIE DE MONOCOUCHE DE POLYMERES ANCRES A L'INTERFACE AIR/EAU"

Clarisse Luap, Werner A. Goedel
Max-Plank-Institute of Colloids and Interfaces
Rudower Chaussée 5, D-12489 Berlin -Germany.

Les polymères ancrés par une extrémité à une interface, communément appelés "polymères en brosse", constituent un système d'étude modèle pour la compréhension de nombreux processus de modification des interfaces et du comportement des structures multiphasiques des copolymères à blocs.



Figure 1

Afin d'approfondir la connaissance de la dynamique de ces systèmes, nous présentons une approche originale qui consiste à étudier les propriétés viscoélastiques linéaires de brosses denses de polymères, en fonction de la densité de surface et la longueur des chaînes, à l'interface air/eau.

Les monocouches (de l'ordre de 10 à 50nm) sont formées selon la technique de Langmuir à partir d'un polymère hydrophobe possédant un groupement terminal hydrophile qui s'ancre à l'interface air/eau¹. Le comportement rhéologique est déterminé à l'aide d'un dispositif, équipé d'une cuve de Langmuir, qui applique un gradient de cisaillement dans le plan de l'interface

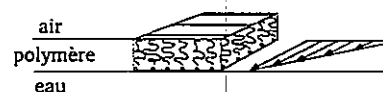


Figure 2

(Figure 2). Par rapport aux études portant sur des polymères greffés sur substrats solides, notre approche présente les avantages suivants : la densité de surface en chaînes peut être aisément contrôlée par compression latérale du film; la géométrie d'écoulement est particulièrement adaptée pour identifier clairement l'existence de contraintes topologiques de type "enchevêtrements" et analyser l'influence de l'orientation des chaînes dans la direction perpendiculaire à l'interface quand on diminue l'aire disponible par molécule.

Dans cette contribution, nous présenterons nos premiers résultats (modules dynamiques en fonction de la fréquence) obtenus sur des polyisoprènes monodisperses de différentes masses moléculaires se situant en-dessous et au-dessus de la masse critique du fondu. Le comportement observé est comparé à celui du polymère fondu (3D) correspondant.

¹ R. Heger, W.A. Goedel, *Macromolecules*, **29**, p8912 (1997)

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU GLISSEMENT A
LA PAROI DES ELASTOMERES
THERMOPLASTIQUES EN RHEOMETRIE
CAPILLAIRE

J.F. LUCARELLI

Responsable du laboratoire de caractérisation du CRIF, département Matériaux
Rue Bois Saint-Jean, 12 B 4102 - Seraing (Belgique)
jean-francois.lucarelli@crif-mat.be

RÉSUMÉ

La mesure des propriétés rhéologiques des élastomères thermoplastiques (TPE) pose des problèmes à cause de la présence simultanée des glissements à la paroi du capillaire et des pertes de charge aux extrémités de la filière. En utilisant 5 filières différentes, nous avons pu découpler ces 2 phénomènes.

Les mesures réalisées sur 2 références classiques et sur 5 TPE tendent à montrer que le glissement à la paroi reste toujours très faible. Par ailleurs la correction de Bagley est plus critique pour les TPE, spécialement à faible taux de cisaillement.

SUMMARY

The measurement of the rheological properties of the thermoplastic elastomers (TPE's) gives rise to problems related to the material slipping along the rheometer wall and to the simultaneous pressure losses between the both ends of the die. The use of five different dies allows to isolate the effects of the both phenomena.

The measurements of two references and five TPE's have always shown low slipping effects. On the other hand, the Bagley correction is much more critical with the TPE's, especially at low shear rates.

1. RAPPELS THÉORIQUES

La détermination des propriétés visqueuses des thermoplastiques est basée sur la mesure d'une chute de pression à travers une filière calibrée. Classiquement, cette chute de pression est mesurée à débit imposé, à température constante.

On dénombre normalement 4 corrections à appliquer aux valeurs mesurées pour déterminer la courbe de viscosité :

- correction de non linéarité (correction de Rabinovitch)
- correction de pertes de charge en entrée-sortie de la filière (correction de Bagley)
- correction d'auto-échauffement du polymère
- correction de glissement à la paroi

La correction de Rabinovitch est un traitement mathématique que l'on peut réaliser sans expériences supplémentaire.

La correction d'auto-échauffement peut être négligée si les essais expérimentaux ont lieu à vitesse d'extrusion modérée.

La correction de Bagley est réalisée par expérimentation sur 3 filières de même diamètre, mais de longueur différente.

La correction de glissement est classiquement obtenue en travaillant à pression imposée, avec 3 filières de même longueur, mais de diamètre variable.

2. PRÉSENTATION DE LA MÉTHODE

L'inconvénient des corrections présentées ci-dessus provient de l'interférence entre les effets de glissement et ceux dus aux pertes de charge en extrémité de filière.

Nous avons développé une méthode différente, prenant en compte simultanément ces 2 corrections.

Le calcul est basé sur les résultats expérimentaux obtenus avec 5 filières : 3 diamètres différents et 3 longueurs différentes, avec une filière commune, par exemple 0.5x20, 1x20, 2x20, 1x30 et 1x10.

Tous les essais expérimentaux sont réalisés en débit imposé. Toutefois, les débits imposés varient selon la filière, pour obtenir des cisaillements à la paroi de la filière qui présentent un large domaine de valeurs communes.

Un polyéthylène et un polystyrène sont utilisés à titre de référence, tandis que 5 TPE, de type copolymère éthylène/propylène, sont étudiés dans un premier temps. Les TPE se caractérisent lors de l'extrusion par un comportement différent des polymères classiques : ils semblent s'extruder à l'état solide et donc présenter un écoulement connu sous le nom d'*écoulement bouchon*. Apparemment donc, ils glissent à la paroi de la filière en un seul bloc.

Un modèle global d'écoulement a été utilisé, avec les formules suivantes :

Correction de Bagley :

$$\Delta p_e = C_1 \tau_w^{C_2}$$

Débit dû au glissement :

$$Q_g = \frac{\pi d^2}{4} C_3 \tau_w^{C_4}$$

La loi de comportement classique est celle de Cross, sous la forme :

$$\eta = \frac{\eta^0}{\left(1 + \frac{\eta^0 \dot{\gamma}}{\tau_w^*}\right)^{1-n}}$$

Les développements mathématiques conduisent à 2 équations, l'une de débit, l'autre des pressions. Ces équations sont implicites en $\dot{\gamma}$ et τ .

La procédure de calcul est la suivante :

- on recense 7 constantes à déterminer : $C_1, C_2, C_3, C_4, \eta_0, n$ et τ^* .
- on fixe des valeurs de départ à ces 7 constantes.
- à partir de l'équation des pressions on déduit par méthode numérique la tension à la paroi, pour chaque point expérimental. Une seconde application d'une méthode numérique donnera via la loi de comportement la valeur du cisaillement réel à la paroi.
- Les valeurs de tension et de cisaillement sont réinjectées dans l'équation du débit, ce qui permet de calculer un débit théorique, qui sera évidemment différent du débit expérimentalement mesuré.
- On dispose ainsi, pour chaque point expérimental, d'un débit mesuré, et d'un débit théorique, fonction des 7 constantes. L'étape suivante consiste à calculer la somme des écarts au carré entre ces 2 débits, et à minimiser cette somme.
- La minimisation se fera par application de Newton-Raphson sur les 7 constantes simultanément. Toutes les dérivées seront calculées numériquement, toute autre solution étant impossible.

3. RÉSULTATS

Remarque importante : afin d'éviter des erreurs dues à un mauvais raisonnement, nous avons laissé libre le domaine de variation des variables relatives au glissement. En effet, dans un premier temps, nous avons imposé un glissement positif ou nul. Rapidement, ce glissement montrait une valeur quasi nulle. Il fallait s'assurer que suite à une erreur dans les hypothèses, on ne se trouvait pas en présence d'un glissement négatif.

En effet, la première conclusion qui s'impose est que le glissement à la paroi est toujours négligeable, pour les thermoplastiques classiques comme pour les TPE. La valeur du débit de glissement reste inférieur à 0.001 fois le débit total.

Les TPE se distinguent des autres thermoplastiques par la correction de Bagley. Alors que l'exposant de cette loi vaut approximativement 1.5 pour les PE et PS, il est compris entre 0.5 et 0.9 pour les TPE. Pour compenser cette diminution de l'exposant, le terme C_1 multiplicatif de la correction passe de 0.02 pour les PE et PS à une valeur comprise entre 20 et 1500 pour les TPE.

L'exposant n de la loi de Cross, qui caractérise le profil de l'écoulement, est légèrement inférieur pour les TPE, passant d'une valeur classique de 0.25 à 0.3 pour les PE et PS à 0.15 à 0.2 pour les TPE. Mais jamais on ne s'approche de l'écoulement bouchon ($n = 0$) qui semblait apparaître lors des essais expérimentaux.

4. INTERPRÉTATION

Les 5 TPE étudiés sont tous de type copolymère PE/PP, mais d'origine différente, et chargés de manière différente. Nous ne pouvons pas à l'heure actuelle généraliser ces résultats. Toutefois, des essais sont en cours sur d'autres types de TPE.

Ces TPE présentent un écoulement qui fait penser à un glissement à la paroi. Les calculs selon notre modèle a montré qu'il n'en était rien, la différence par rapport aux produits classiques provenant des pertes de charge en entrée-sortie de filière.

Or ce dernier phénomène est normalement lié au comportement viscoélastique du produit. On pouvait donc s'attendre à cette différence de comportement, les TPE présentant une dominance élastique même à l'état fondu. A aucun moment ils ne *s'écoulent* comme un thermoplastique classique.

5. VALIDATION

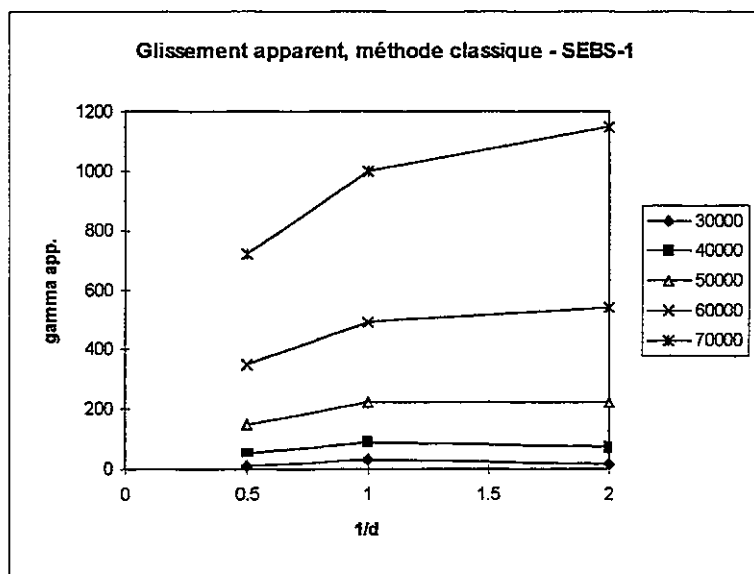
Des publications antérieures ont montré que les TPE présentaient un glissement important. Nous avons voulu résoudre cette contradiction. Nous avons donc *simulé* les essais réalisés antérieurement sur base du modèle développé ici.

Pour rappel, la méthode classique de détermination du glissement travaille à pression constante, avec 3 filières de longueur identique, mais de diamètre différent. Le glissement est estimé par le coefficient angulaire des courbes de cisaillement apparent pour les divers taux de cisaillement utilisés. Cette méthode ne prend PAS en compte la correction de Bagley.

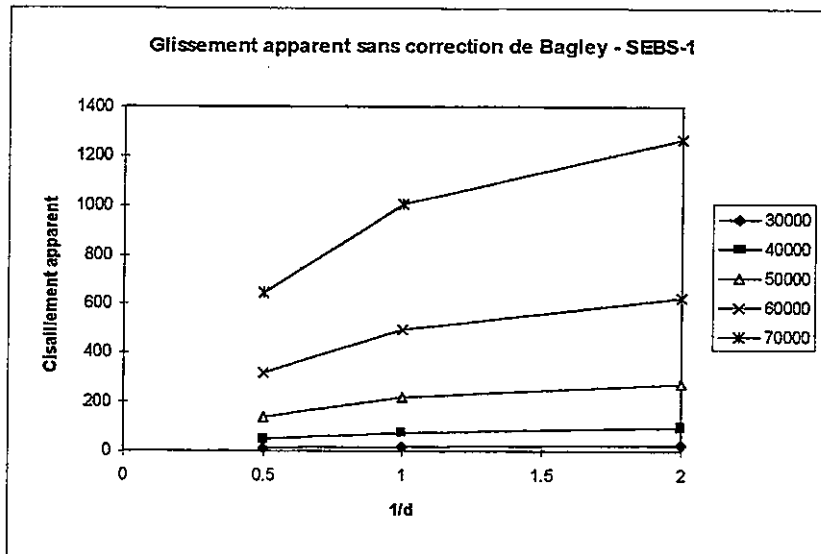
La simulation de ces essais classiques à partir du nouveau modèle mène clairement à un glissement à la paroi assez faible pour les PE et PS, et à un glissement jusqu'à 6 fois plus important pour les élastomère.

Nous avons ensuite mesuré le glissement par la méthode classique, et nous arrivons aux mêmes conclusions, et aux mêmes ordres de grandeurs, ce qui nous conforte dans la validité du nouveau modèle.

Les 2 diagrammes ci-dessous montrent ces résultats pour un TPE : glissement calculé de manière classique et glissement calculé à partir de notre modèle en ignorant la correction de Bagley :



Mesure du glissement sur TPE obtenu de manière classique



Mesure du glissement sur TPE obtenu par simulation de la méthode classique

6. CONCLUSIONS

Les essais rhéologiques réalisés à partir de 5 filières permettent d'établir un modèle traitant simultanément la correction de glissement et la correction de Bagley. Elle montre que le glissement classiquement admis pour les TPE est quasi inexistant. Par contre, le comportement des TPE en entrée et sortie de filière est totalement différent.

Nous avons alors montré que le glissement parfois mesuré sur ces produits pouvait être *virtuellement* obtenu par notre modèle en ignorant la correction de Bagley.

Toutefois, les essais expérimentaux doivent être poursuivis sur d'autres TPE. Il est possible que d'autres TPE donneront un comportement différent.

Mechanical reinforcement of a polymeric matrix by inclusion of small spherical silica particles : looking for modes of rearrangement.

Julian Oberdisse, François Boué

Laboratoire Léon Brillouin
CEA/CNRS
CEA Saclay
F-91191 Gif sur Yvette
France

Abstract

Reinforcement of elastomers with submicron fillers, well defined in size, is expected to lead to optimization of mechanical properties, e.g. the modulus or the energy needed to break the material, with respect to more usual fillers of larger and less defined sizes. We present, as an example, a few results for a model system of small silica spheres (B30, $D \sim 200 \text{ \AA}$, and B40, $D \sim 400 \text{ \AA}$) dispersed in a matrix made by filmification of latex particles. The mechanical properties are measured by monitoring the modulus as a function of elongation. We then try to correlate them with the state of aggregation of the charges, using Small Angle Neutron Scattering (SANS).

1. Introduction

The exact mechanisms of reinforcement of polymeric matrices are poorly understood : it can be a complex combination of filler-polymer interactions at the surface of the fillers, of the dispersion of the fillers in the matrix and of their mutual interactions under deformation. In industrial applications fillers are usually mechanically introduced into the matrix, which requires an enormous amount of energy and results in a rather polydisperse size distribution of objects. Our approach is based on filmification of latex particles, which are dispersed in aqueous solution and mixed with silica particles. Filmification is obtained through evaporation of the solvent at 60° C . The particles are submicronic, well defined in size, and the dispersion can be controlled. Another important advantage is that we can work at fixed charge-polymer interactions, thus clearly separate contributions of the structure/aggregation of the silica particles.

2. Some preliminary results : mechanical properties

In order to characterize the mechanical properties we use a stretching machine : each sample has the shape of a flat film (initial thickness 1mm, width 10mm, and length $L_0 = 20\text{mm}$) and is progressively elongated at constant velocity gradient up to a final length $L = \lambda L_0$. From the recording of the tensile force, one obtains the modulus G calculated from σ (force per unit area) according to

$$\sigma = G (\lambda - 1/\lambda^2)$$

G reflects the elastic properties of an elastomer. In figure 1 it is plotted for two representative films as a function of elongation. For the film A, dried from an slightly acid suspension (pH 6.5), the modulus probably increases at the first instants of the stretching, but very soon decreases, also very fast with λ . At the largest extensions G returns to values close to the one for pure nanolatex. For a more basic film, B, made at pH = 9.8, these features are attenuated : the maximum value is also around $\lambda=1$, but much lower (the modulus at large λ is slightly larger, but note that latex is reinforced at large pH, due to ions pairs, see a detailed study by Rharbi et al¹). Therefore it looks like if a specific structure is responding immediately to stretching, with a strong modulus, but that slightly larger deformations provoke a progressive breaking of this structure, leading to a decrease of G . The connected structure would then be larger for “acid” films.

Another interesting feature is shown on Figure 2. For another sample (C), even more acid, G is compared with the modulus of a pure nanolatex film (not reinforced), We see that both samples can be deformed over a large range of deformation ratio, similar to the one for the pure film. We have thus clearly gained in the quantity of energy stored in the filled sample : the reinforcement is important. But particularly striking is the response to successive cycles of deformation, which is a test of reversibility. After the first elongation, both samples, if let free, are able to recover their initial length. The pure latex film shows reversibility : successive stretchings give the same curve for the modulus. On the reverse, for the reinforced sample, the low strain contribution in the stress has noticeably decreased when passing from the first to the third elongation. This apparent “fatigue” does not correspond to a degradation of the sample at the macroscopic level ; we believe this is due to rearrangement under deformation of the “structure” evoked above.

More systematic studies are under progress. They include a systematic variation of the volume fraction, but also physico-chemical parameters like the pH, which controls a lot of the aggregation of the silica spheres through the surface charge of these particles.

But let us now look at the scattering of the corresponding samples.

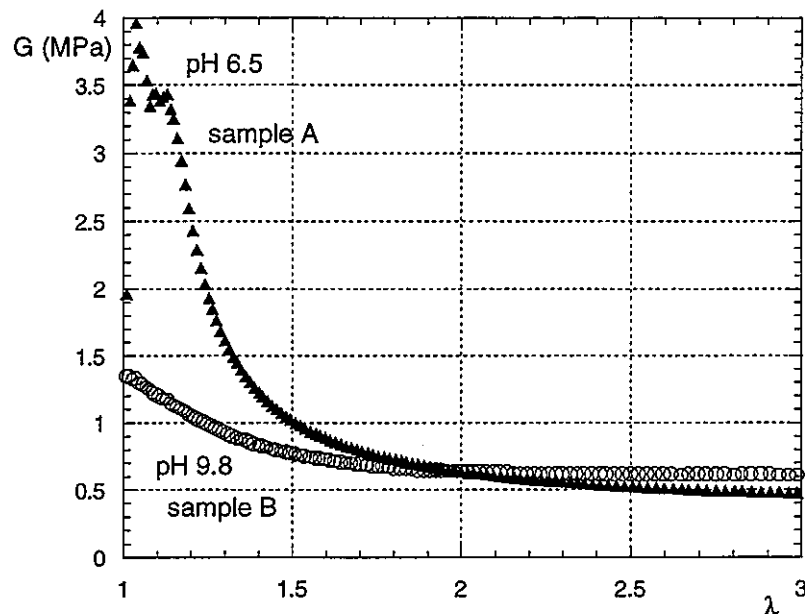


Figure 1 : modulus as a function of elongation for sample A (slightly acid, $\Phi = 10\%$ of silica B30) and B (basic, $\Phi = 10\%$ of silica B30)

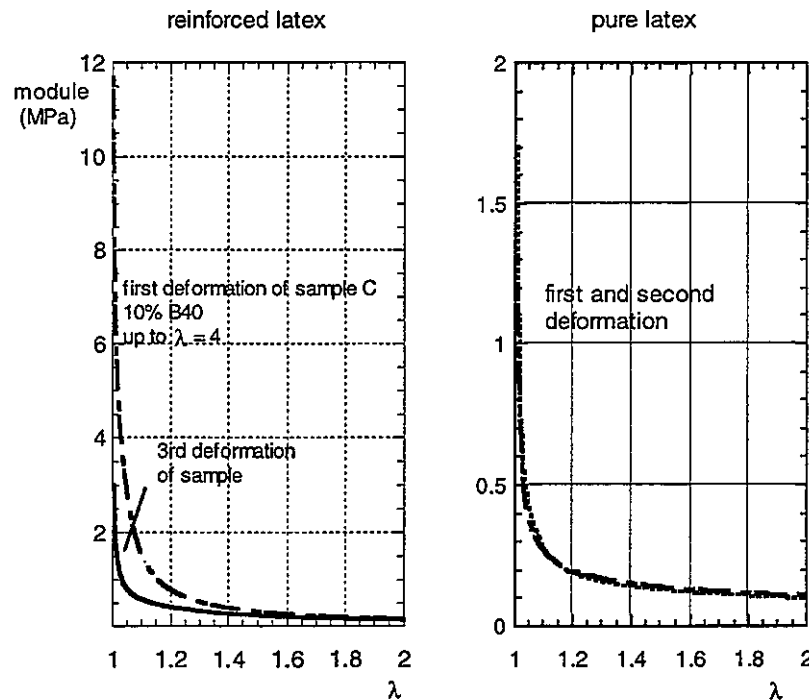


Figure 2 :

2 a : modulus as a function of elongation for sample C (acid, pH5, $\Phi = 10\%$ of silica B40)

2 b : pure nanolatex : test of the reversibility.

Some preliminary results : microscopic structure (SANS)

Can one correlate the mechanical properties with a structure of the fillers, i.e., in our case, with the state of aggregation?

Such structure can be characterized by Small Angle Neutron Scattering. We show in figure 3 the scattered intensity of samples A and B for which the modulus is plotted in Figure 1. Spectra have been measured on spectrometer PACE and standard normalization procedures have been used ². Both samples give two shoulders. If $I(q)$ is divided by the form factor of the silica spheres, one obtains the structure factor $S(q)$. These shoulders in $I(q)$ transform then into two maxima in $S(q)$ (not shown here).

At large q , the shoulder (respectively the maxima in $S(q)$) arise at the same abscissa $q=3.10^2 \text{ \AA}^{-1}$ for sample A and B. It corresponds nicely to the average diameter of silica spheres: it can be attributed to compact packing of the silica particles inside some aggregates, i.e. to an intra-aggregate structure.

At low- q , the strong scattering indicates the presence of large aggregates. The shoulder arises at a different q abscissa for the two filled samples. For sample B, it is around $q=1.1 \times 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$; the resulting distance ($D = 2 \pi / q$) corresponds to an inter-aggregate distance, implying that the aggregates contains approximately 4 particles. For sample A, the aggregates are a lot larger : the abscissa of the shoulder suggests approximately 90 silica spheres.

The correlation between this structure and the pH can be explained by the rate of charge of the silica particles : at large ph, they wear a higher number of charges, preventing strong aggregation.

Of course these are only crude examples, and a detailed treatment is currently done. But we can find, in this example, a correlation with the mechanical behavior : a stronger aggregation between the elementary particles is associated with a strong reinforcement at low strain. Therefore the filler structure proposed to explain this reinforcement could be visible by SANS, at least the part of it which scatters above 10^{-3} \AA^{-1} . Such structure could be controlled by different physico – chemical parameters, among which the pH. It is also obvious that the method of preparation, in particular the speed of evaporation are important physical parameters.

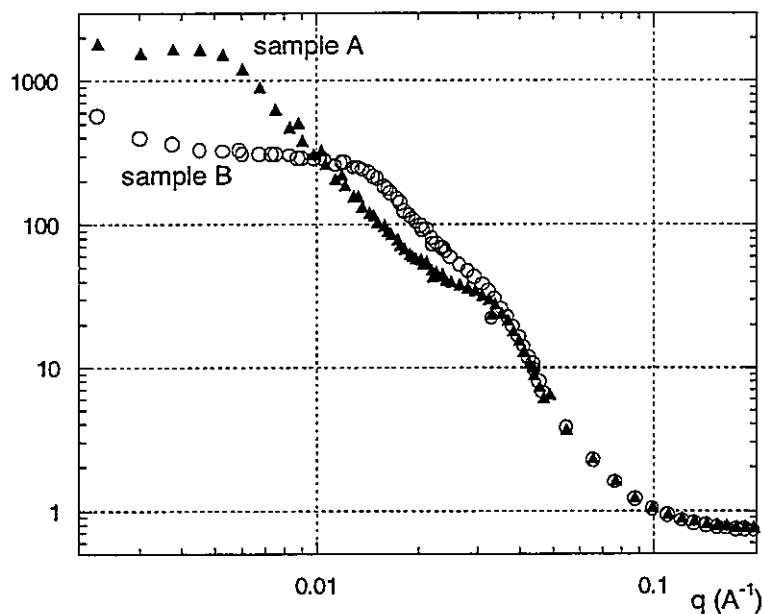


Figure 3 : Scattering cross-section $I(q)$ (in units water differential cross-section at 5, close to 1cm^{-1} within 20%) for the slightly acid A and the basic B samples, the mechanical tensile tests of which are in Figure 1.

Outlook : Measurements and Simulations of SANS spectra of a film under deformation

If one can establish some relation between the submicron structure and the mechanics, it is then interesting to follow the response of the structure at this scale. For that SANS measurements have been undergone under deformation, some of which are shown elsewhere³. We used a bidimensionnal (X,Y, Z being the neutron beam axis) multidetector and the measured intensity contours show striking patterns which depends on the type of the sample. Rearrangements of the aggregates can therefore be observed at the “neutron scale”. However, they are delicate to interpret, and we believe it to be important to compare with simulations. This is why we have undertaken simulations of filler displacements in the deformed matrix : we consider N silica hard spheres distributed at random. They are then displaced affinely with respect to the matrix (i.e. $x = x/\lambda^{1/2}$, $y = y*\lambda$). This leads to collisions between hard spheres, which imply rearrangements. The effect on the scattered intensity of different procedures of rearrangements is compared with data.

Summary.

In summary, we have shown that we can combine several tools to study reinforcement in polymer matrices : the first one is to be able to create films with controlled dispersion of

monodisperse particles of nanometric sizes. Small angle Neutron Scattering shows that the state of dispersion can be varied from aggregates of a few particles to larger ones. Second, these films show good mechanical properties, which can be characterized. Some interesting hysteresis effects are observed, which could explain a part of the reinforcement, via some dissipation of energy. Third, we can observe the scattering under deformation, and compare it with some simulations, which are sensitive enough to the different kinds of rearrangements.

Acknowledgements.

It is a pleasure to acknowledge former work and discussion with Yahya Rharbi, B. Cabane et M. Joanicot. We also thank M. Joanicot and Jean-Christophe Castaing, both from Rhône-Poulenc, for providing some latex material. We also thank L. Monnerie for interesting discussions.

References

- 1- Y. Rharbi, F. Boué, M. Joanicot, B. Cabane, *Deformation of cellular polymeric films*, *Macromolecules* 29, pp. 4346-4359 (1996)
- 2- J.P.Cotton, in "Neutron, X-Ray and Light Scattering", P. Lindner and Th.Zemb, ed. , North-Holland, 1991
- 3- Y. Rharbi, B. Cabane, A. Vacher, M. Joanicot, F. Boué, *Modes of deformation in a soft/hard nanocomposite: a SANS study*, submitted

STUDY OF SEMIDILUTE POLYMER SOLUTIONS UNDER SHEAR BY SANS, SALS AND RHEOMETRY.

I. MORFIN^{*^}, F. BOUÉ[^], P. LINDNER^{*}

^{*}Institut Laue Langevin, LSS group,
BP 156, 38049 GRENOBLE CEDEX 9.

[^]Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay, 91191 GIF-SUR-YVETTE

RESUME

Une structure est induite par le cisaillement dans des solutions semi-diluées de polymère autour du point Thêta. Cette structure, composée d'éléments d'une taille inférieure à un micron, est visible par diffusion de neutrons aux petits angles, quelque soit le degré d'enchevêtrement des chaînes. Pour les solutions enchevêtrées, avec une augmentation du gradient de cisaillement, les objets anisotropes créés deviennent de plus en plus gros et atteignent une taille visible à l'œil (turbidité). L'anisotropie est alors observable par diffusion de lumière aux petits angles. Bien que ces observations correspondent toujours à la zone de "shear thinning" de la viscosité, une étude couvrant une large gamme de températures et de gradients de cisaillement montre que contrairement aux propriétés mécaniques, la structure induite par le cisaillement n'est pas une simple fonction du nombre de Weissenberg.

RESUMEN

We study the shear induced structure of semi dilute polymer solutions near the theta point. It can be seen by Small Angle Neutron Scattering (submicronic sizes), even for unentangled solutions. For the entangled solutions studied here, the objects coarsen in size for large shear or low temperature. They become large enough to be seen by light scattering, and even by eye (cloudiness). At variance with the mechanical quantities, no time-temperature is observed : in other words the structure is not a simple function of the Weissenberg number, but also of the distance to the coexistence curve (phase separation) in the concentration temperature diagram.

1. INTRODUCTION

Semidilute polymer solutions under shear display particular mechanical behaviors :

- a decrease of the viscosity as the shear rate $\dot{\gamma}$ increases (i.e. shear thinning) follows the Newtonian regime.

- normal stresses different to zero which can lead, for example, to a rise of the solution along the inner cylinder when a solution is sheared in a Couette cell (this is called the Weissenberg effect). The Weissenberg number Wi ($Wi = Tr \cdot \dot{\gamma}$, Tr the longest relaxation time of the system permits to take into account the variation of the dynamics of the system with the temperature) is a non dimensional parameter which gives the possibility to obtain master curves for the viscosity η well as for the first normal force difference ($N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$). For temperatures a lot higher than the demixing temperature at rest, a cloudiness can appear when strong shears are applied¹. In addition, the scattering becomes anisotropic above particular shears, as observed by small angle light scattering² as well as small angle neutron scattering³ (wide angle light scattering⁴ has also been studied, but in the plane $(\mathbf{v}, \text{grad } \mathbf{v})$, different from the (\mathbf{v}, \mathbf{Z}) plane to which we restrict the present paper – see Fig.1). This indicates clearly that structural changes appear in such solutions. We have studied the effect of shear rate, temperature, chain overlapping and rate of entanglement on this kind of shear induced transition.

2. SMALL ANGLE SCATTERING, BUTTERFLY PATTERNS AND THE INDUCED STRUCTURE .

We studied the effect of shear on several solutions of Polystyrene PS in the Dioctylphthalate DOP (which is a good solvent for PS), in a very large range of temperatures and shears, by SANS, SALS and rheology. In two of the three solutions used the chains are entangled; one solution (A) is deeply in the semi-dilute regime ($M_w=572000$, $c=9\%$), the second one (B) is at the limit of the dilute regime ($M_w=572000$, $c=3.45\%$). The third one (C), ($M_w=35000$, $c=14\%$), is in the not entangled part of the semi-dilute regime, the molecular weight of the PS being too small to permit entanglements.

For each of these solutions, the SANS measurements show that shear induces anisotropic structure having a size lower than one micron.. The intensity contours are recorded on a detector normal to the neutron beam and including the velocity direction, V , and the vorticity direction, Z (see Fig. 1a'). They are constituted of two lobes (often called butterfly), aligned on the v direction and symmetric with respect to the Z direction (Fig 2a).

In real space, this means, at least in projection on the V,Z plane, that the concentration fluctuates strongly along the V direction, more than along the Z direction. **However we observe that the nature of the fluctuations is different at low shear and high shear, as described now.**

a : SALS

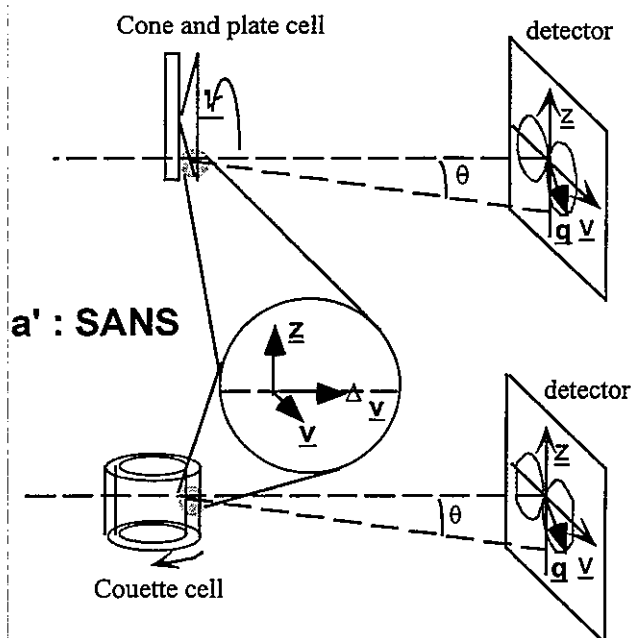


Figure 1

3. IS THERE A TIME TEMPERATURE SUPERPOSITION FOR THE SHEAR INDUCED STRUCTURE ?

We take here the effect on a semi dilute entangled solutions, i. e. solution (A), of an increase of the shear, or a decrease of the temperature at constant shear rate. In both cases, one is increasing Wi . It can be seen in (Fig 2a,b,c) that in both cases the patterns change profoundly. In a low shear, high temperature regime, the lobes are well developed, which corresponds to a gentle variation of the intensity with the scattering vector q (Fig. 2a). But when shear rate is increased, or temperature is decreased, the two lobes tend towards lower q , and can even disappear from the accessible part of the detector, being hidden by the beam stop (Fig. 2 b and c). In the latter case, the intensity contours of the 2D patterns then look like ellipses. This means in real space that the structure has coarsened : starting from light concentration fluctuations along V , it has become formed of larger objects, and probably much more compact (as seen from the steep variation with q not shown here).

Thus, at first sight, the effect of increasing rate and decreasing temperature are similar, and could be included in the unique parameter Wi . However **there is no such time temperature superposition**. : more detailed investigations show that at constant Wi , these coarsening effects are stronger as the temperature approaches the demixing temperature at rest. **The thermodynamics of the system play therefore an important role in the shear effect.**

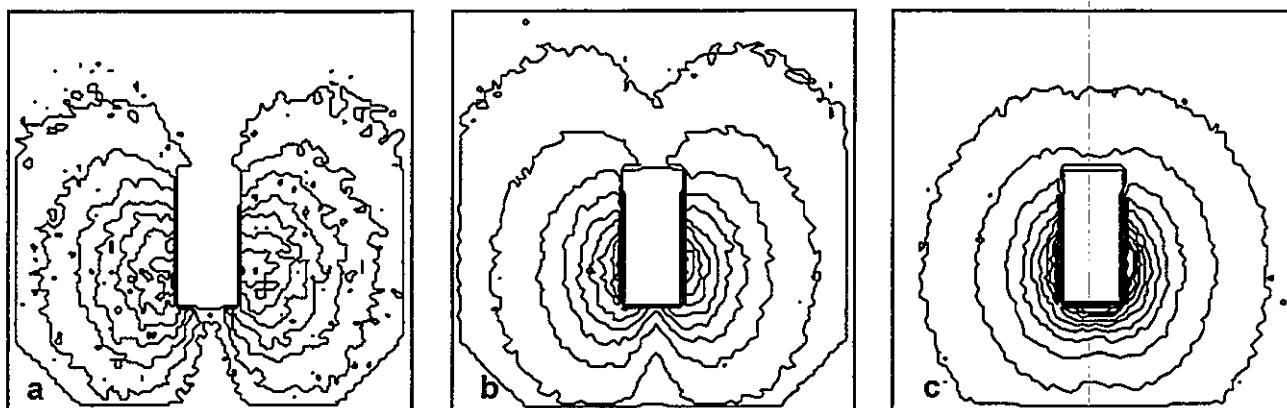


Figure 2 : Contour plots of the two dimensional patterns obtained at $D=35.7\mu\text{m}$ at a shear rate $\dot{\gamma}=165\text{s}^{-1}$ and temperatures $T=25.4^\circ\text{C}$ (a), $T=16.5^\circ\text{C}$ (b) and $T=14.7^\circ\text{C}$ (c).

RELATION WITH LIGHT SCATTERING.

Since it was difficult to correlate our measurements with the one of other authors, we performed on our own a few light scattering measurements, i. e. SALS. We give two preliminary conclusions :

- in the same $(T, \dot{\gamma})$ conditions than SANS (except that the shear cell is a cone and plane, see Fig 1a) there is no variation compared to the signal at rest ; no anisotropic structures are visible enough at larger length scale.
- on the reverse, with shear strong enough to make the solution turbid (slightly higher than the highest one investigated in our SANS measurements), SALS measurements indicate that anisotropy appears in the low q region. A butterfly having the same shape as the one observed at lower Wi by SANS appears (Fig 3).

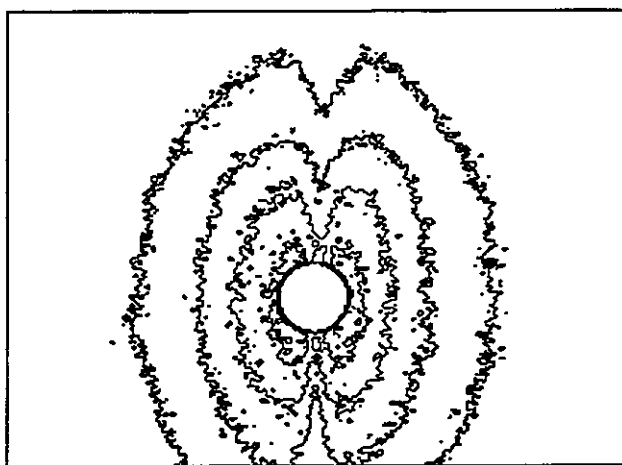


Figure 3 : Contour plots of the two dimensional patterns obtained by SALS at $T=11^\circ\text{C}$ and $\dot{\gamma}=200\text{s}^{-1}$.

Therefore, **the coarsening observed by SANS seems to be followed in even more extreme conditions by a coarsening at the scales probed by light, by microscope and also by eye.**

RELATION WITH THE RHEOLOGICAL QUANTITIES.

We performed in parallel mechanical measurements on a cone and plate rheometer. We see that the $(T, \dot{\gamma})$ conditions where butterfly patterns are observed (by SANS and by SALS) correspond to shear thinning region in rheology.

At this level we meet a surprising fact : our rheology measurements (viscosity, first normal force difference under steady shear rate) confirm the time temperature superposition of the mechanical oscillatory properties when they are plotted against Wi (Fig 4). Since this is not the case for our SANS measurements, **it seems that the existence of shear induced structure has no direct influence on the rheological properties.**

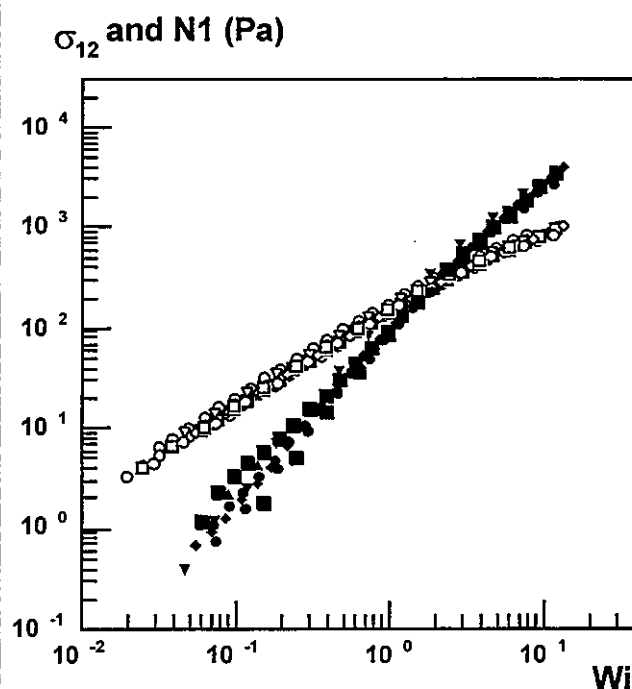


Figure 4 : Shear constraints σ (empty symbols) and first normal forces difference N_1 (filled symbols) as a function of the Weissenberg number Wi for a series of temperatures between 2 and 30°C.

4. ROLE OF ENTANGLEMENTS.

Measurements on solution C, which is certainly not entangled, showed clearly some butterfly patterns : thus the shear induced structure is not only due to the entanglements.

However, the data remained in what we called above the low shear regime (like in Fig. 2 a) : there was no coarsening neither from SANS nor from SALS, no flow induced turbidity. But it is not clear whether or not these last features could be present for stronger shear, or lower temperature (the coexistence line being at very low $\dot{\gamma}$ for such a low molecular weight).

CARACTERISATION OPTIQUE DE L'INSTABILITE DES DISPERSIONS CONCENTREES

I. CAYRE, K. PUECH, O. MENGUAL, G. MEUNIER,
FORMULACTION - Théogone - 10 Avenue de l'Europe - 31525 Ramonville-St-Agne
P. SNABRE
IMP - Avenue du Professeur Trombe - BP5 - 66125 Font-Romeu

RESUME

A ce jour, la majorité des techniques de caractérisation des systèmes dispersés sont soit intrusives (Potentiel Zéta) soit destructives (Microscopie, Granulométrie). Ces dénaturations entraînent une perte d'informations concernant l'état physique ou chimique réel de la dispersion analysée. Aussi, souhaitant répondre à une forte demande du marché, la société Toulousaine FORMULACTION a développé un nouvel instrument d'analyse optique des dispersions liquides concentrées : le TURBISCAN MA 2000.

ABSTRACT

At present, a majority of dispersed systems characterisation methods are or intrusive (Zéta Potential) or destructive (Microscopy, Particle Sizing). These denaturations lead to information losses concerning the real physical or chemical state of the analysed dispersion. Also, to answer to a strong demand from the market, the French company FORMULACTION developed a new optical analyser for concentrated liquid dispersions : TURBISCAN MA 2000.

1. INTRODUCTION

Dans un premier temps, nous nous intéressons au principe de fonctionnement du TurbiScan MA 2000 et énonçons succinctement quelques principes physiques concernant la mesure en rétrodiffusion.

Nous présentons enfin un exemple d'application à l'analyse de la stabilité d'émulsions cosmétiques.

2. PRESENTATION DE L'APPAREIL

2.1. Principe de l'appareil (fig.1)

L'échantillon à analyser est contenu dans une cellule de mesure en verre cylindrique . Il est balayé verticalement par une tête de lecture émettant un faisceau lumineux dans le proche infrarouge ($\lambda = 850\text{nm}$) et effectuant simultanément une double détection en **rétrodiffusion** (135° du faisceau incident) et en **transmission** (0° du faisceau incident). On obtient alors des profils de rétrodiffusion (trait plein) et de transmission (pointillés) c'est-à-dire des courbes donnant le flux relatif de lumière rétrodiffusée et transmise (par rapport à des étalons de réflectance et de transmittance élevées) en fonction de la hauteur de l'échantillon.

De manière schématique et qualitative, on obtient une rétrodiffusion importante et pas de transmission pour des échantillons opaques (lait, par exemple). C'est l'inverse pour des produits translucides (eau, microémulsions, par exemple).

TURBISCAN MA 1000 : MEASUREMENT PRINCIPLE

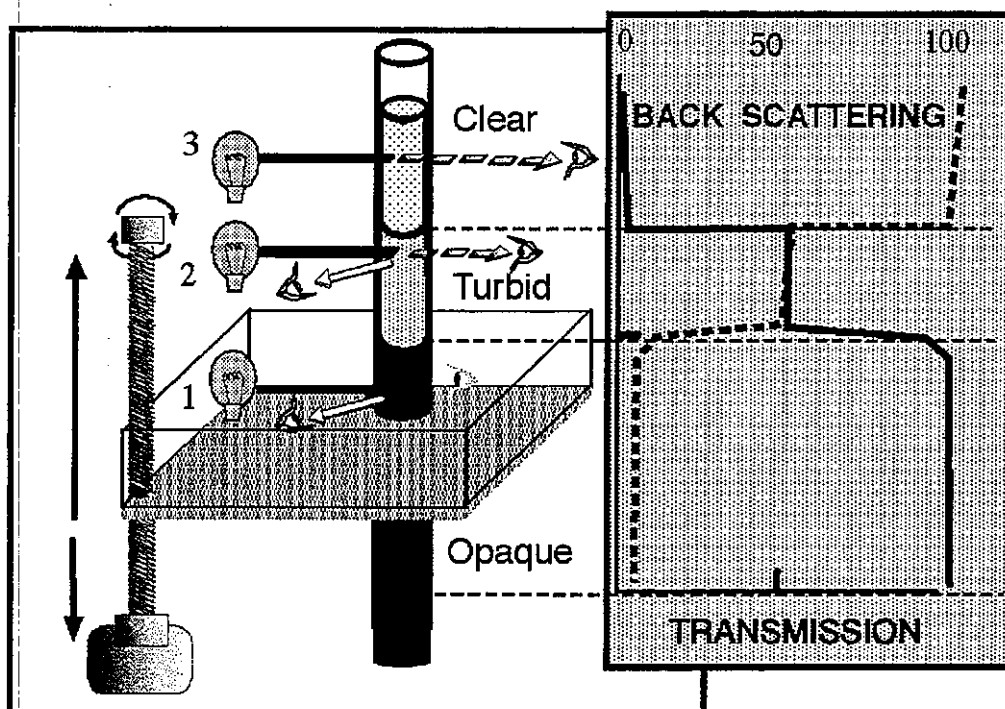


Figure 1 : Schéma de principe du TURBISCAN MA 2000.

2.2. Principe de la mesure en rétrodiffusion

Lorsque l'on envoie un rayonnement électromagnétique sur une cellule de mesure contenant une dispersion liquide, il se forme ce que l'on appelle une **tache de rétrodiffusion** (fig. 2). Cette tache de rétrodiffusion se décompose en deux parties principales :

- 1) une partie centrale correspondant aux **photons de trajectoire courte**, c'est-à-dire, ayant subi peu de diffusions avant de ressortir du milieu
- 2) une partie périphérique correspondant aux **photons de trajectoire longue**, c'est-à-dire, ayant subi un grand nombre de diffusions avant de ressortir du milieu.

Le système de détection en rétrodiffusion du TurbiScan MA 2000 vise la partie centrale de la tache de rétrodiffusion (fig.2). L'appareil mesure donc principalement les photons de trajectoire courte.

Dans ces conditions, en intégrant le flux radial surfacique dans la tache de rétrodiffusion (donné par des modèles statistiques) sur la surface de détection, on obtient une expression simple de la réflectance diffuse BS mesurée par le TURBISCAN :

$$BS \approx \frac{1-B}{3} \left(\frac{dh}{\lambda^*} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad \lambda^* = \frac{\lambda}{1-g} \quad \text{et} \quad \lambda = \frac{2d}{3\phi Q_s}$$

où $B \approx 20\%$ est le coefficient de réflexions aux parois du tube en géométrie cylindrique, dh la hauteur du système de détection en rétrodiffusion, λ^* le libre parcours moyen de transport des

photons dans la dispersion c'est-à-dire la distance moyenne parcourue par les photons pour que leur trajectoire soit déviée de 180° , λ le libre parcours moyen des photons dans la dispersion c'est-à-dire la distance moyenne entre deux particules, d le diamètre moyen des particules, g le paramètre d'asymétrie optique moyen (théorie de Mie), Q_s le facteur d'efficacité de diffusion des particules (théorie de Mie) et ϕ la fraction volumique en phase dispersée dans la dispersion.

Ainsi, la réflectance diffuse augmente comme $(f dh)^{1/2}$ avec la fraction volumique ϕ en particules et la hauteur dh du système de détection en rétrodiffusion.

Elle varie avec le diamètre des particules en $d^{3/2}$ pour de très petites particules ($d \ll L$) et en $d^{-1/2}$ pour de grosses particules ($d > 10-20 \Lambda$).

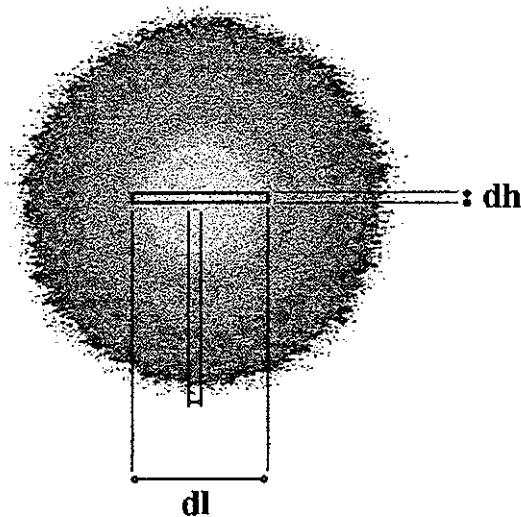


Figure 2 : Tache de rétrodiffusion et système de détection en rétrodiffusion du TURBISCAN MA 2000.

2.3. Expériences avec des suspensions aqueuses de billes de Latex

La figure 3 représente la variation en échelle log / log de la réflectance diffuse BS (expériences et simulations numériques de Monte Carlo) avec le diamètre d de particules de latex pour une fraction volumique constante

$$f = 1\%.$$

Les simulations décrivent parfaitement le sens de variation de la réflectance diffuse (valeur maximale pour des billes de latex de diamètre $d = 0.28 \mu\text{m}$).

Conformément aux prévisions du modèle physique, la réflectance diffuse BS varie avec le diamètre des particules en $d^{3/2}$ pour $d \ll \Lambda$ et en $d^{-1/2}$ pour $d \gg \Lambda$.

La figure 4 représente l'évolution expérimentale de la réflectance diffuse BS avec la fraction volumique ϕ en particules pour une suspension de billes de latex de diamètre $d = 1.923 \mu\text{m}$.

Conformément aux prévisions du modèle physique, la réflectance diffuse BS croît avec la fraction volumique en $\phi^{1/2}$ pour $\phi > \phi_c$ où ϕ_c est la fraction volumique critique. Cette grandeur correspond au moment où les photons commencent à pouvoir traverser la cellule de mesure (photons détectés en transmission).

Pour $\phi < \phi_c$ la réflectance diffuse varie en sens inverse de la fraction volumique en raison de la prédominance des réflexions aux interfaces air/verre/suspension.

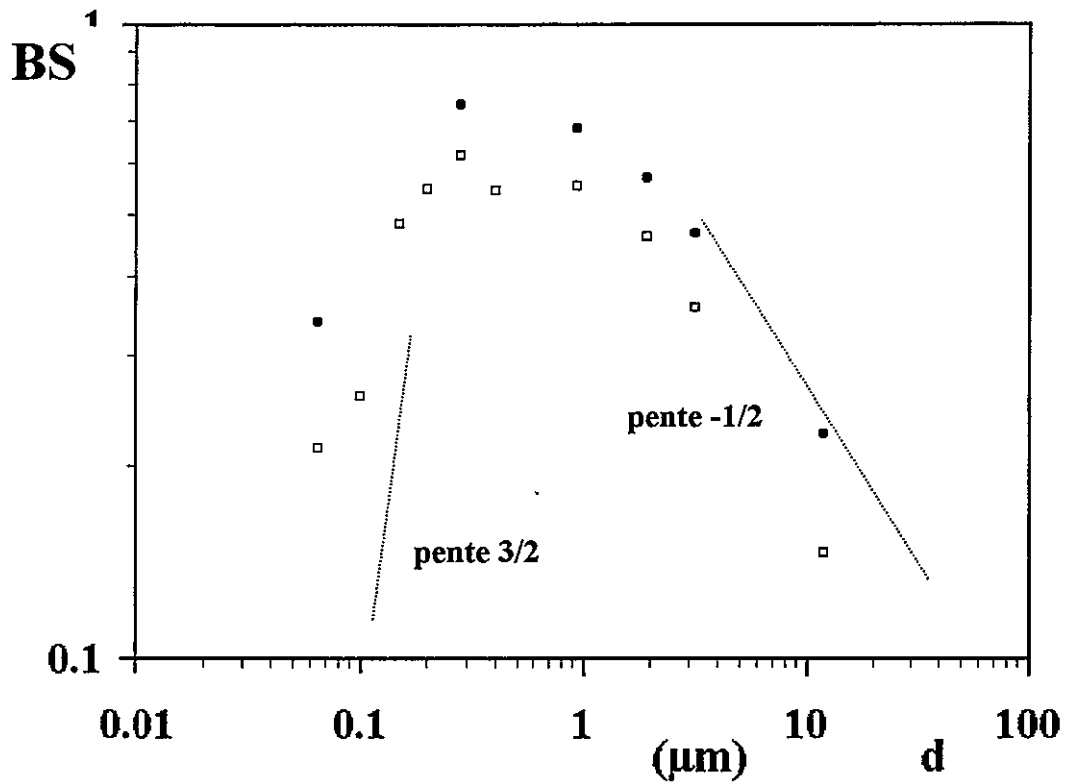


Figure 3 : Variation en échelle log / log de la réflectance diffuse BS avec le diamètre d des billes de latex en suspension à 1% dans l'eau - TURBISCAN MA 2000 (●) et simulations numériques (□).

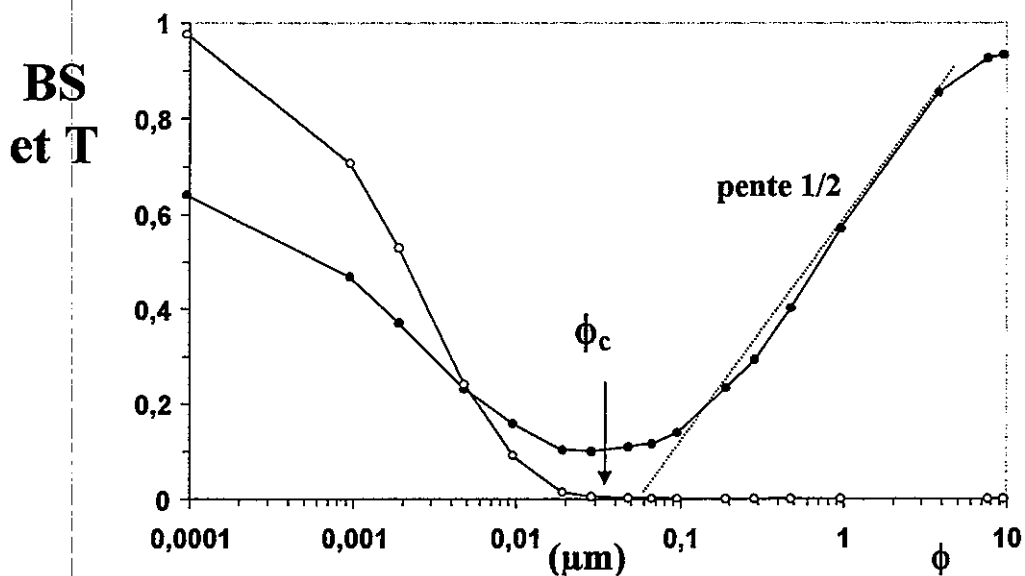


Figure 4 : Variation expérimentale de la réflectance diffuse BS (●) et de la transmittance T (○) avec la fraction volumique en particules. Billes de latex de diamètre $d = 1.923\mu\text{m}$ en suspension dans l'eau - TURBISCAN MA 2000.

2.4. Conclusion

La réflectance diffuse mesurée par le TURBISCAN MA 2000 dépend essentiellement du libre parcours moyen de transport λ^* des photons dans la dispersion et par conséquent de la fraction volumique ϕ en particules et du diamètre d des particules. Le modèle physique que nous avons proposé est en bon accord avec les expériences réalisées sur des suspensions de billes de latex et les prévisions des simulations numériques de Monte-Carlo.

Les domaines d'application du TurbiScan dans l'industrie sont : la **pharmacie**, la **cosmétique**, l'**agro-alimentaire**, la détergence, les peintures, les pigments, les colles et les vernis, la chimie des polymères et des tensioactifs, les bitumes,....

Dans le paragraphe suivant, nous traitons une application intéressant le domaine cosmétique.

3. EXEMPLE D'APPLICATION DANS LE DOMAINE COSMETIQUE : EFFET DE LA QUALITE D'UN COMPOSANT SUR LA STABILITE D'UNE FORMULATION

3.1. Introduction

La nature et la qualité d'un composant dans une formulation peuvent avoir des répercussions sur la stabilité de celle-ci. Les formulateurs ont donc besoin de tester la stabilité de leurs émulsions, suspensions et mousses avec différents types de composants

De plus, la qualité d'un même composant (par exemple d'un fournisseur à un autre) est d'autant plus variable que le produit est extrait de la Nature.

Nous avons donc analysé l'effet de l'introduction de différentes huiles de jojoba, provenant de fournisseurs différents, sur la stabilité de deux émulsions cosmétiques.

3.2. Préparation des échantillons et conditions opératoires

Deux types d'émulsions sont formulées à partir d'huiles de jojoba de fournisseurs différents :

« Sport lotion » et « Sensitive lotion » avec l'huile numérotée 1
avec l'huile numérotée 2

Nombre d'échantillons	4	Température d'analyse	43°C
Quantité analysée	6 ml	Durée d'analyse	24 heures

Deux heures sont nécessaires pour la mise à température des produits.

La courbe obtenue après deux heures d'analyse est donc choisie comme référence : les figures présentées visualisent l'évolution de l'intensité de lumière rétrodiffusée (% , axe des ordonnées) sur la hauteur du tube (mm, axe des abscisses) au cours du temps (dernière courbe en rouge).

3.3. Résultats

Les émulsions étant opaques, nous les avons analysées en rétrodiffusion.

Les spectres obtenus permettent d'observer différents types de variation de rétrodiffusion :

- aucune variation notable de rétrodiffusion en haut des échantillons formulés avec l'huile 1, significative de l'absence d'inhomogénéités dans cette zone (fig. 1).

- une chute de rétrodiffusion en haut des échantillons formulés avec l'huile 2, caractéristique d'une clarification des produits dans cette zone (fig. 2).

SPORT LOTION / OIL 1 (24/12/96 17:23)

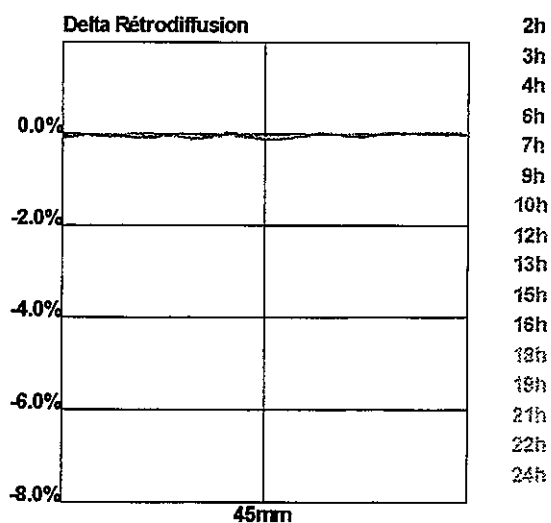


Figure 1

SPORT LOTION / OIL 2 (24/12/96 17:35)

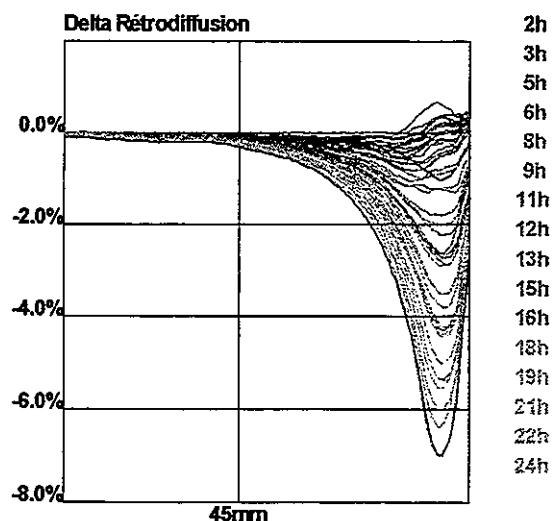


Figure 2

L'intégration du haut des échantillons permet de suivre les cinétiques de déstabilisation au cours du temps (fig. 3).

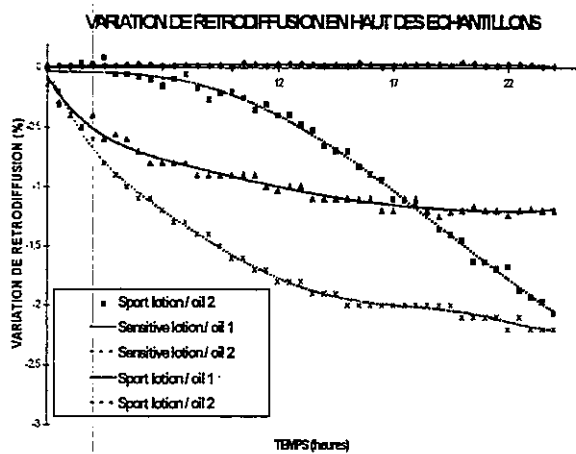


Figure 3

EFFET DU TYPE D'HUILE DE JOJOBA SUR LA STABILITE DE DEUX EMULSIONS

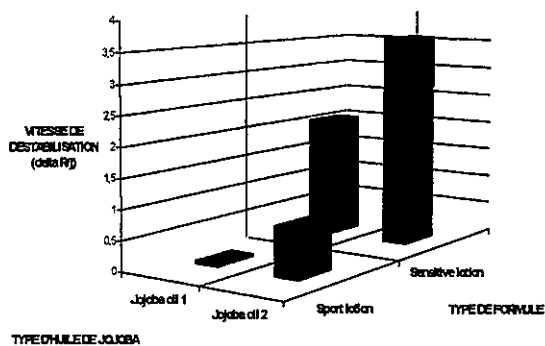


Figure 4

Le calcul de la pente sur douze heures permet de déterminer la vitesse de migration en fonction du type d'huile de jojoba utilisée (fig. 4).

L'huile de jojoba 1 utilisée dans les deux formules donne des émulsions plus stables qu'avec l'huile de jojoba 2. Cette différence de qualité peut s'expliquer par la méthode d'extraction de l'huile utilisée par les fournisseurs.

3.4. Conclusion

Le Turbiscan est donc capable de détecter des phénomènes de migration de particules en quelques heures. Il permet également de quantifier le phénomène et de comparer des échantillons entre eux

4. CONCLUSION GENERALE

La réflectance diffuse (ou rétrodiffusion) mesurée par le TURBISCAN MA 2000 dépend essentiellement du libre parcours moyen de transport λ^* des photons dans la dispersion donc de la fraction volumique ϕ en particules et du diamètre moyen d des particules.

L'instrument va donc permettre de détecter et d'identifier à un stade naissant les phénomènes de déstabilisation macroscopique de dispersions concentrées qui mettent en jeu des variations de ces deux paramètres physiques (coalescence, mûrissement d'Ostwald, floculation, sédimentation, crémage).

Comparée à d'autres techniques d'analyse (microscopie, granulométrie et mesure du potentiel Zéta), elle présente l'avantage de ne pas nécessiter de dilution de l'échantillon.

5. BIBLIOGRAPHIE

/1/ FLORENCE A.T., RIEG F. / 1983 / L'instabilité des émulsions / Galenica / Elsevier édition / 9 / 321-340.

/2/ DEPRAETERE P. / 1983 / Potentiel Zéta des émulsions / Galenica / Elsevier édition / 5 / 373-407.

/3/ NORMES EXPERIMENTALES / 1976 / AFNOR / T73.409 .

/4/ STOCKMAN J.D., FOCHTAMN R. / 1978 / Particle size analysis / Ann Arbor Science Ed. .

/5/ MEUNIER G. / 1994 / Le TURBISCAN : un nouvel instrument de mesure de phénomènes naissants de démixtion dans les émulsions et les suspensions / Spectra Analyse / 179 / 53-58.

/6/ MEUNIER G., MENGUAL O. / 1996 / A new concept in stability analysis of concentrated colloidal dispersions (emulsions, suspensions, foams, gels / 4th World Surfactants Congress CESIO / 4 / 301-313.

/7/ KERKER M. / 1969 / The scattering of light / Academic Press / New York.

/8/ SNABRE P., ARHALIASS A. / 1996 / Heat transfer and fluid Eng. / 1037 / 511-518

/9/ SNABRE P., ARHALIASS A. / 1995 / Récents progrès en génie des procédés / 9 / 41 / 43-51.

/10/ SNABRE P., MENGUAL O., MEUNIER G, / 1997 / Optical characterisation of concentrated suspensions / Second World Congress on Emulsion / 2-1-342.

/11/ MEUNIER G., CAYRE I., PUECH K., / 1997 / Analysis of physical mechanisms involved in emulsion destabilisation by the TURBISCAN MA 1000 / Second World Congress on Emulsion / 2-1-213.

RHEOLOGIE D'UN POLYMERE HYDROSOLUBLE

C. PERREUR, J.P. HABAS, N. EL HORR, J. PEYRELASSE
LPMI ESA 5067, Université de Pau et des Pays de l'Adour
Avenue de l'Université
64000 PAU

Résumé :

Nous avons étudié le comportement rhéologique d'un copolymère hydrosoluble constitué de polyoxyéthylène et de polyoxypropylène. Ce polymère a une structure particulière avec quatre branches fixées sur une diamine. Nous avons montré que pour des concentrations modérées ($C < 22\%$), la viscosité passe par un maximum lorsqu'on augmente la température. L'existence de ce maximum est interprétée par la formation de micelles. Pour des concentrations plus importantes, la solution présente, au cours du réchauffement, une transition très brutale qui ne semble pas pouvoir être associée à une transition sol-gel.

Resumen :

Hemos estudiado el comportamiento reológico de un copolímero hidrosoluble constituido de polioxi-etileno y de polioxi-propileno. Este polímero tiene una estructura muy particular con cuatro ramas unidas a una diamina. Hemos mostrado que en el caso de pequeñas concentraciones ($C < 22\%$), la viscosidad llega hasta un maximum cuando se aumenta la temperatura. Se puede explicar la existencia de este máximo debido a la formación de micelas. En el caso de concentraciones más importantes, la solución presenta una transición muy rápida durante el calentamiento, que no se puede ser atribuida a una transición sol-gel.

Introduction

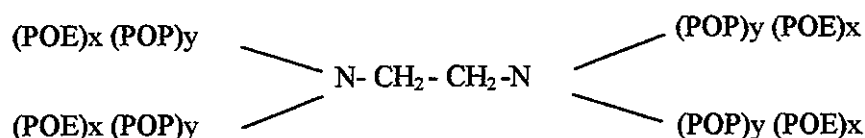
Les copolymères en blocs d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène de type Tetronic ont été commercialisés par BASF dans le début des années 50. Leur structure unique permet une nouvelle approche dans la création et l'application d'agents de surface actifs.

Quelques travaux de la littérature sur des surfactants identiques ou de structures chimiques proches ont montré que ces polymères peuvent former des micelles en solution aqueuse et dans certains cas des gels. Le but de ce travail est d'effectuer une étude plus systématique de ces solutions, en utilisant essentiellement des méthodes de rhéologie.

1. Techniques expérimentales

1.1 - Les Tetronic

Les Tetronic résultent de la copolymérisation de blocs de polyéthylène glycol (POE) et de polypropylène glycol (POP) avec une diamine ($H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$).



La possibilité d'ajuster la masse molaire moyenne de la séquence polypropylène glycol (POP) et la teneur en polyéthylène glycol (POE) a permis d'élaborer une gamme de produits convenant pour des applications très variées⁽¹⁾. Selon les valeurs de x et y les propriétés peuvent être très différentes : pouvoir mouillant ou dispersant, faible pouvoir moussant ou encore action anti-mousse. Un autre avantage des Tetronic, est de pouvoir être utilisés pour des applications alimentaires.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé le Tetronic 908 pour lequel en moyenne $x=80$ et $y=16$.

1.2 - Appareillages

Il existe différents types de rhéomètres. Nous en avons utilisé trois, dont nous allons donner brièvement les principes de fonctionnement.

1.2.1 - Rhéomètre à capillaire

Pour effectuer nos mesures de viscosité, nous avons utilisé des tubes viscosimétriques capillaires de type Ubbelohde. La mesure du temps de chute entre deux repères permet de déterminer la viscosité cinématique η_{cin} . Si on connaît la masse volumique du liquide, on peut alors calculer la viscosité dynamique : $\eta_{dyn} = \eta_{cin} \times \rho$

1.2.2 - Rhéomètre à régime permanent (Rhéomat 30)

Le fluide à étudier est placé entre deux cylindres coaxiaux : c'est la géométrie Couette. Le cylindre intérieur de rayon R_1 est animé d'un mouvement de rotation dont on peut faire varier la vitesse de 0 à 350 tours par minutes, le cylindre extérieur de rayon R_2 est fixe. Au cours du mouvement de rotation, le fluide exerce sur le cylindre intérieur un couple qui peut être mesuré. Connaissant ce couple on peut déterminer la contrainte σ subie par l'échantillon et en déduire la viscosité.

1.2.3- Rhéomètre dynamique (DSR)

Les rhéomètres dynamiques permettent de soumettre les échantillons à des sollicitations sinusoïdales. Il en existe de deux types : à déformation imposée ou à contrainte imposée. Nous avons utilisé un DSR de Rheometric Scientific qui fonctionne à contrainte imposée. L'équipage de mesure utilisé est du même type qu'avec le Rhéomat 30 (équipage Couette). Les études ont été effectuées dans la gamme de pulsation allant de 10^{-2} à 10^2 rad s^{-1}

2. Mesures viscosimétriques

2.1 - Résultats expérimentaux

Les solutions de Tetronic seront caractérisées par leur concentration massique :

$$C = \frac{m_p}{m_p + m_e}$$

où m_p est la masse de polymère, m_e la masse d'eau et C la concentration massique (le plus souvent exprimée en pourcentage).

Pour des concentrations inférieures à 22%, nous avons constaté que lorsque la température augmente, la viscosité décroît dans un premier temps, comme c'est le cas pour tous les liquides. Elle remonte ensuite pour passer par un maximum (*Figure 1*). A température élevée, le comportement classique redevient prédominant et la viscosité décroît à nouveau.

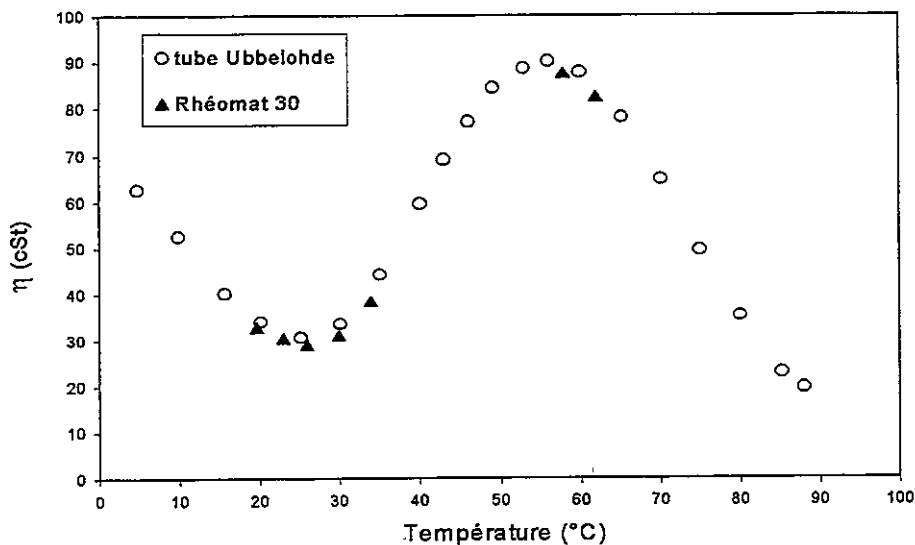


Figure 1 : Evolution de la viscosité du Tetronic908 (C=20%) avec la température

Lorsque la concentration en Tetronic est supérieure à 22%, on n'observe plus de maximum mais au delà d'une température critique T_c bien définie et qui dépend de la concentration, la viscosité de la solution augmente brutalement. Le liquide ne s'écoule plus et à première vue l'échantillon ressemble à un gel. (*Figure 2*)

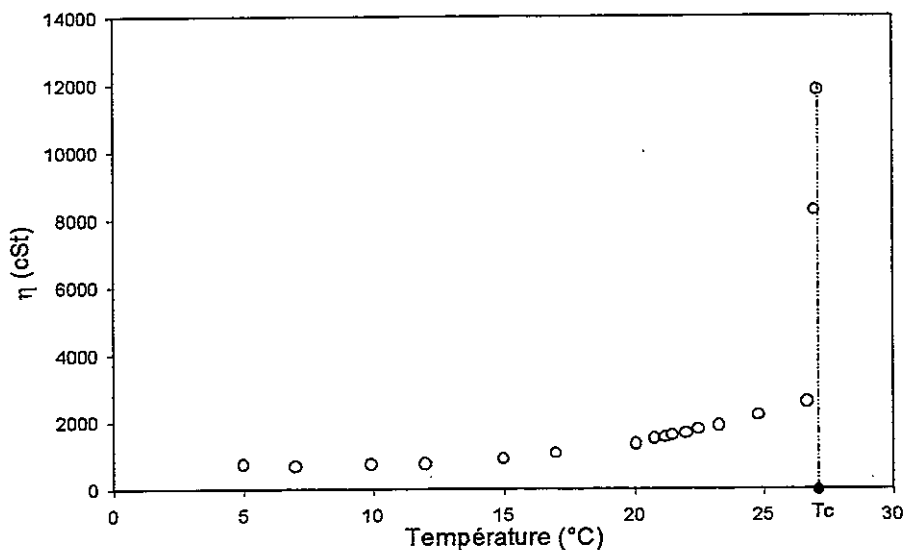


Figure 2 : Viscosité du Tetronic908 à C=40%

2.2 - Analyse des résultats

Nous avons pu vérifier, par des mesures au Rhéomat 30, que les solutions de Tetronic 908 dont la concentration est inférieure à 22%, ont un comportement newtonien dans toute la gamme de température. De ce fait, les mesures effectuées au capillaire ont une signification

physique. De plus, l'accord entre les deux techniques est satisfaisant. Nous avons vérifié également que, la diminution de la viscosité observée après le maximum n'est pas due à une déstructuration du système sous l'effet du cisaillement, puisque la viscosité mesurée est constante jusqu'à des vitesses de déformation aussi grandes que 1800 s^{-1} .

Pour les basses températures, la viscosité des solutions décroît avec la température, en suivant une loi de type Arrhénius, à l'instar des liquides classiques. Par le tracé des courbes $\ln(\eta)=f(1/T)$, il est alors possible de calculer l'énergie d'activation de fluidification des solutions. Ainsi, à basse température, le système ne subit aucune modification structurale; il se comporte comme une solution ordinaire d'un polymère de petite masse.

Lorsque la température augmente, on observe un minimum sur la courbe de viscosité. Compte tenu des résultats de la littérature pour des solutions de polymères voisins⁽²⁾ on peut penser que l'augmentation de viscosité est due à la formation de micelles. En effet, l'eau devient un mauvais solvant pour les chaînes de POP qui ont alors tendance à s'associer.

Le nombre de micelles formées augmente progressivement et pour des concentrations supérieures à 22%, le nombre de micelles est suffisant pour que leur contact permette la formation d'un gel ou d'une solution enchevêtrée de très grande viscosité. Par contre, si la concentration est plus faible, ce n'est plus le cas, et on constate que la viscosité passe par un maximum. Des études en régime dynamique doivent permettre de préciser la nature de la phase apparue après T_c .

3. Rhéologie des solutions de Tetronic

3.1 - Résultats

Nous avons effectué une étude en régime dynamique d'une solution de Tetronic 908 à 30% en fonction de la température. Jusqu'à 35°C environ, la sensibilité de notre appareillage ne permet pas des mesures correctes. Au delà et jusqu'à 40°C on constate que les courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$, en échelle log, sont des droites de pentes respectives 2 et 1 (*figure 3*). Les fréquences d'étude permettent donc de décrire la zone d'écoulement de la solution. Le module d'élasticité est très faible et les solutions ont un comportement newtonien. Les valeurs de la viscosité déterminées en régime dynamique sont en excellent accord avec celles mesurées par la méthode du capillaire (*figure 4*).

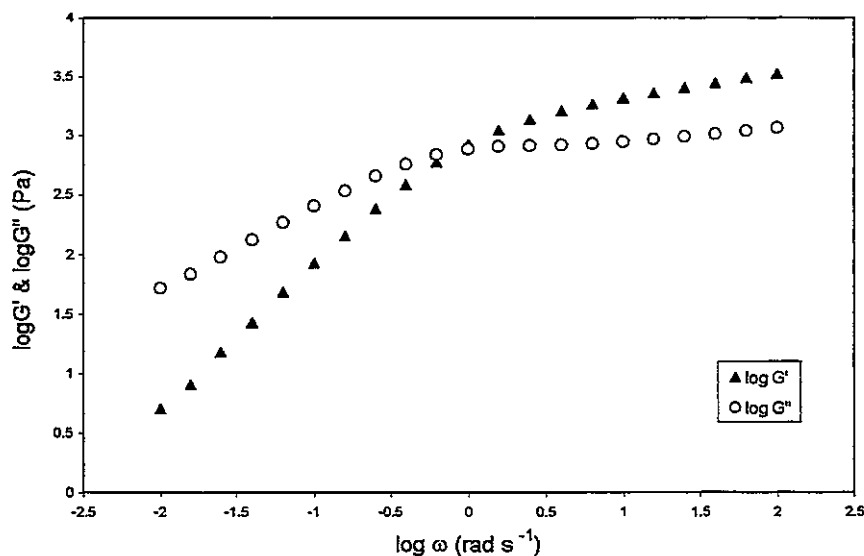


Figure 3 : Courbes G' et G'' en fonction de la pulsation ($T=41.5^\circ\text{C}$)

A partir de 41°C, on constate que des enchevêtrements commencent à se créer dans la solution. La présence d'un point de croisement des deux courbes ("cross-over") est à cet égard caractéristique (*figure 3*). Lorsque la température augmente, le "cross-over" se déplace vers les basses fréquences et le niveau du plateau caoutchoutique augmente rapidement.

3.2 - Analyse des résultats

La connaissance du module d'élasticité sur le plateau caoutchoutique permet d'obtenir des renseignements sur la structure de la solution. En effet la théorie de l'élasticité caoutchoutique relie le module élastique G_e à la masse molaire moyenne M_e des chaînes comprises entre deux points de "réticulation" (que ceux-ci soient permanents comme dans le cas de liaisons covalentes ou labiles comme c'est le cas pour des solutions enchevêtrées).

$$G_e = \frac{\rho RT}{M_e}$$

où: ρ est la masse volumique de la solution.
 M_e est la masse entre enchevêtrements.

Sur la figure 4, nous avons représenté les variations de G_e en fonction de la température. On constate une croissance très rapide au voisinage de $T_c=41^\circ\text{C}$. Au-delà, G_e reste pratiquement constant. L'intersection des deux parties linéaires sur la courbe $G_e=f(T)$ définit une température qui correspond à celle obtenue pour la divergence de viscosité (*Figure 4*). On peut remarquer que la transition est extrêmement rapide puisqu'à $T=41.4^\circ\text{C}$, le comportement est encore newtonien et qu'à 41.8°C , on n'observe plus dans la fenêtre de mesure que le plateau caoutchoutique.

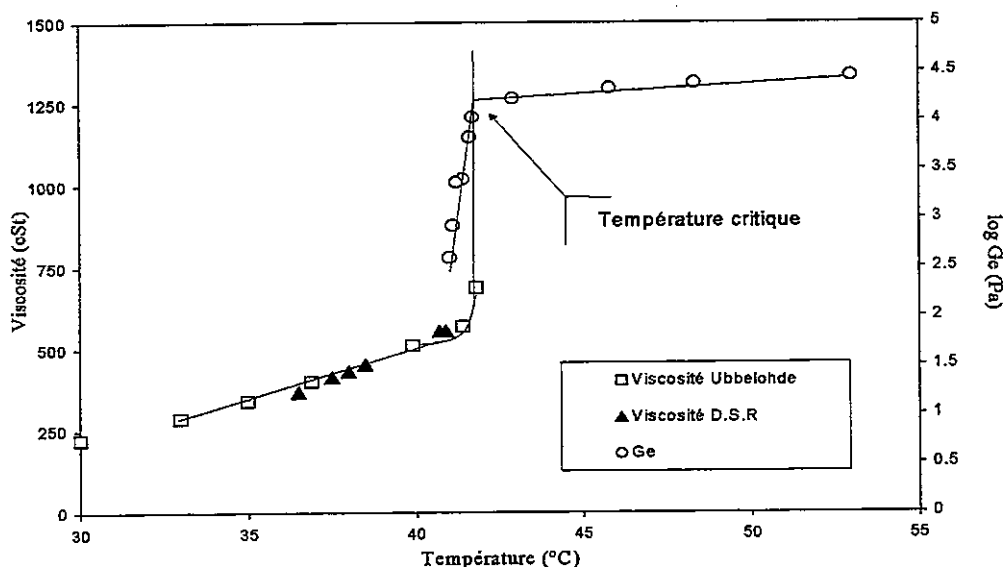


Figure 4 : Variation de la viscosité limite et du module d'élasticité G_e

La figure 5 représente les variations des modules d'une solution à 30% à une température supérieure à T_c . On constate que les valeurs de G'' sont encore importantes. La croissance de G'' aux basses fréquences laisse penser que des mesures à plus basses fréquences permettraient d'atteindre le cross-over et la zone d'écoulement. Il semble donc que la structure de la solution ne soit pas celle d'un gel, contrairement à ce qui a été annoncé dans la littérature⁽³⁾. Des études de structure par RX et diffusion de neutrons vont être entreprises pour tenter de préciser la nature de l'organisation locale des molécules.

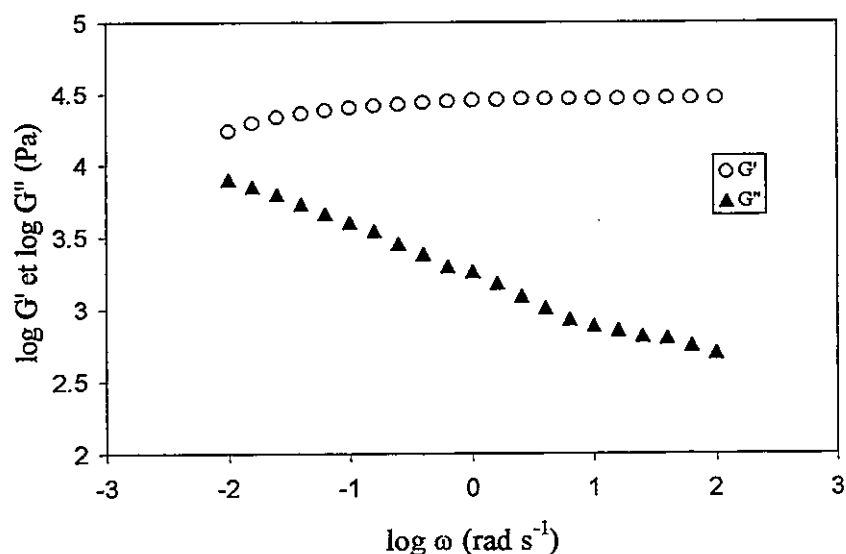


Figure 5 : Variation des modules G' et G'' = 53°C

Conclusion

L'étude présentée ici concerne les propriétés viscoélastiques de solutions de Tetronic en fonction de la température et de la concentration. Pour de faibles concentrations ($C < 22\%$), nous avons observé un comportement particulier de la viscosité qui passe par un maximum lorsque la température augmente. Nous avons attribué cette croissance à la formation de micelles. Lorsque la concentration est supérieure à 22% on observe une transition très nette qui conduit à une phase dont l'élasticité est comparable à celle des gels. Toutefois, l'allure des courbes G' et G'' semble indiquer qu'à de très basses fréquences on pourrait atteindre la zone d'écoulement. Des études de structure vont être entreprises pour tenter de préciser l'organisation des micelles dans cette zone de température et de concentration.

Références bibliographiques

- ◆ [1] Documentation Technique BASF
Performance Chemicals Pluronic and Tetronic Surfactants (1996)
- ◆ [2] Pr.Nyström
Faraday Discussion, 101, 371, (1996)
- ◆ [3] C.W.Spancake, D.O.Kildsig, A.K.Mitra
Pharmaceutical research, Vol8, 3, 345 (1991)
- ◆ [4] S.Hvidt
Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspect 112, 201-207 (1995)

MODIFICACION DE LAS CARACTERISTICAS INTERFACIALES EN SISTEMAS TERMOPLASTICO/LCP POR MEDIO DE AGENTES COMPATIBILIZADORES

S. BASTIDA, J. I. EGUIAZABAL, J. NAZABAL

Dpto. de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Facultad de Química UPV/EHU

Apartado 1072, 20080 SAN SEBASTIAN (SPAIN)

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de un agente compatibilizante sobre las características morfológicas e interfaciales y las propiedades mecánicas de mezclas poli(éter imida)/Rodrun LC-5000. Los resultados ponen de manifiesto que la dispersión y la orientación de la fase líquido-cristalina mejoran de modo notable en las mezclas compatibilizadas. Esta mejora da lugar a un importante incremento de las propiedades mecánicas con respecto a las de las mezclas binarias poli(éter imida)/Rodrun.

SUMMARY

The effects of a compatibilizing agent on the morphology, interfacial characteristics and mechanical properties of poly(ether imide)/Rodrun LC-5000 blends were studied. Results showed that the dispersion and orientation of Rodrun LC-5000 improved in the compatibilized blends. As a consequence the mechanical properties were remarkably improved with respect to those of the binary poly(ether imide)/Rodrun blends.

1. INTRODUCCION

Las mezclas de polímeros termoplásticos con polímeros líquido-cristalinos (LCP's) son objeto de una activa labor investigadora. Ello es debido principalmente al notable efecto reforzante que el LCP puede ejercer sobre el termoplástico en estado sólido y al hecho de que, gracias a la baja viscosidad de los LCP's en estado fundido, tal efecto reforzante se consigue evitando al mismo tiempo uno de los principales inconvenientes de los refuerzos minerales: su importante efecto abrasivo sobre la maquinaria de transformación.

Uno de los principales inconvenientes de las mezclas termoplástico/LCP es la inmiscibilidad que presentan en la mayoría de los casos, que da lugar a un bajo nivel de adhesión interfacial entre la matriz termoplástica y el refuerzo líquido-cristalino. Ello conduce a una notable disminución de las propiedades mecánicas de las mezclas con respecto a las esperadas en base a las de los componentes puros. En consecuencia, el incremento de la adhesión interfacial entre los componentes se presenta como un importante objetivo a conseguir.

El objetivo del presente trabajo es el análisis del efecto de la adición de un agente de compatibilización a una mezcla inmiscible constituida por poli(éter imida), PEI y un copoliéster

líquido-cristalino de nombre comercial Rodrun LC-5000. El agente de compatibilización utilizado es un poliéster aromático. Se estudiarán las variaciones en la morfología de las mezclas, analizada por microscopía electrónica de barrido, y el efecto de tales variaciones sobre las propiedades mecánicas.

2. EXPERIMENTAL

Las mezclas binarias PEI/Rodrun, así como las compatibilizadas, se obtuvieron por medio de un proceso de mezclado-moldeo directo por inyección. El contenido de poliéster aromático en las mezclas compatibilizadas fue del 20% sobre la fase PEI. Se moldearon probetas de tracción (ASTM D638, tipo IV). La morfología de las mezclas se analizó por microscopía electrónica de barrido (SEM) sobre las superficies de rotura de las probetas. Las propiedades mecánicas se determinaron a temperatura ambiente por medio del ensayo de tracción.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

De acuerdo con los resultados obtenidos previamente [1], las mezclas PEI/Rodrun son inmiscibles. En todas las composiciones, el análisis por DSC muestra una sola transición vítrea, a una temperatura de aproximadamente 210°C, ligeramente inferior a la de la PEI pura (215°C). La T_g de la fase Rodrun no se aprecia en las mezclas, debido al pequeño incremento de calor específico que tiene lugar en la transición y el bajo contenido de Rodrun. La ligera disminución de la T_g de las mezclas respecto de la de la PEI pura podría atribuirse a la existencia de miscibilidad parcial. Sin embargo, un comportamiento semejante se ha observado en el sistema PEI/Vectra B [2], y ha sido atribuido a una movilidad favorecida del LCP en las mezclas.



Figura 1. Superficie de rotura de una mezcla PEI/Rodrun (80/20)

La inmiscibilidad de las mezclas PEI/Rodrun se confirma por medio del análisis morfológico. Tal como puede apreciarse en la Figura 1 para la composición 80/20, la dispersión de la fase LCP en la matriz PEI es deficiente. El tamaño de las partículas dispersas aumenta a medida que se incrementa el contenido de Rodrun. Por otro lado, no existe orientación de la fase dispersa. Ambas características morfológicas son consecuencia de la muy baja relación de viscosidades en fundido de los componentes de la mezcla. La microscopía electrónica pone finalmente de manifiesto una deficiente adhesión interfacial entre la matriz y la fase dispersa.

Las propiedades mecánicas de las mezclas PEI/Rodrun son consecuencia de la inmiscibilidad y la morfología. En la Figura 2 se muestra la variación del módulo de elasticidad, relativo al valor de la PEI pura (3.3 GPa), en función de la composición. La línea discontinua corresponde a la extrapolación lineal entre los valores de la PEI y del Rodrun (11.2 GPa). Como puede apreciarse, aunque existe una tendencia al aumento del módulo de las mezclas con el contenido de Rodrun debido al elevado módulo de éste, los valores experimentales son muy inferiores a la linealidad. Este comportamiento es consecuencia de la deficiente dispersión y ausencia de orientación del LCP.

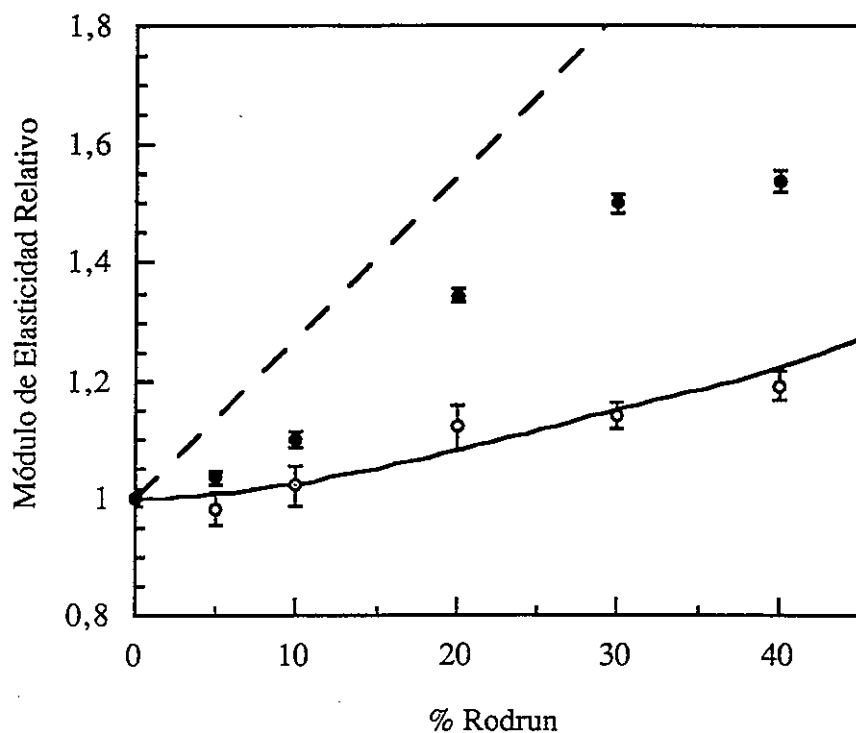


Figura 2. Módulo de elasticidad relativo de las mezclas PEI/Rodrun sin compatibilizar (○) y compatibilizadas (●).

La resistencia a la tracción (Figura 3) muestra un comportamiento incluso más negativo. El descenso respecto al valor de la PEI (106 MPa) es muy evidente para contenidos de Rodrun

superiores al 5%, y se relaciona con el notable descenso de la ductilidad, que se muestra en la Tabla I. La variación de ambas propiedades con la composición se debe por un lado a la inmiscibilidad y deficiente adhesión interfacial entre matriz y fase dispersa [3], y por otro al elevado tamaño de partícula de la fase dispersa, que es suficiente para producir la fractura [4].

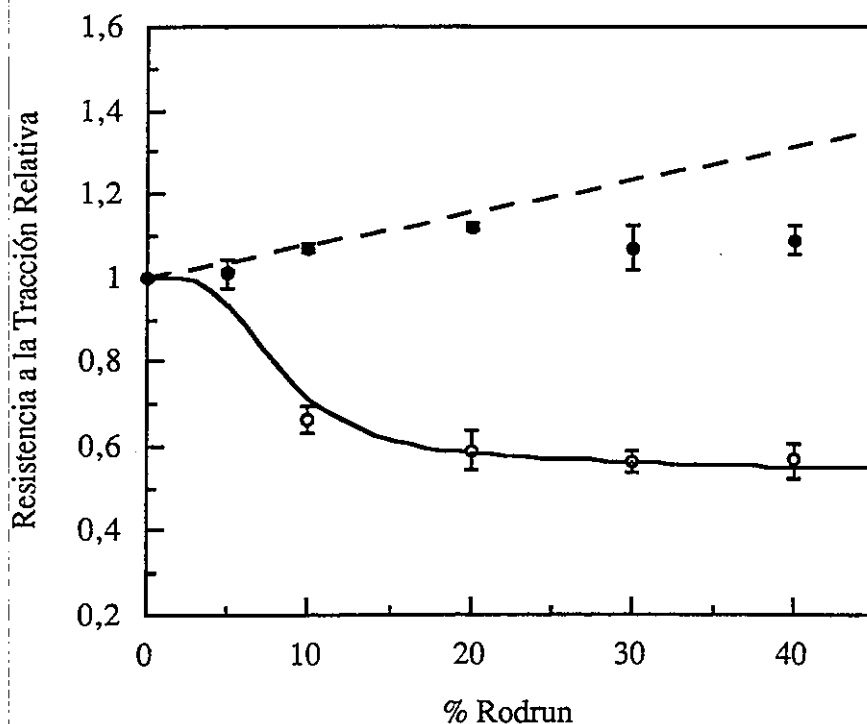


Figura 3. Resistencia a la tracción relativa de las mezclas PEI/Rodrun sin compatibilizar (○) y compatibilizadas (●).

Tabla I. Ductilidad (%) de las mezclas PEI/Rodrun sin compatibilizar y compatibilizadas

% Rodrun	Ductilidad	Ductilidad
	(sin compatibilizar)	(compatibilizadas)
0	49.3	50.3
5	6.9	49.4
10	2.2	29.3
30	1.9	2.6
100	2.0	2.4

Los resultados obtenidos en las mezclas binarias PEI/Rodrun muestran un comportamiento mecánico deficiente, en el que prácticamente no se manifiesta el carácter reforzante del LCP. Dado que las razones de esta deficiencia se asocian con características estructurales tales como

el bajo nivel de dispersión del LCP, la falta de adhesión interfacial y la ausencia de orientación, se intentó mejorar estos aspectos por medio de la compatibilización de las mezclas. Se incorporó como agente compatibilizante un poliéster aromático en un contenido del 20% respecto de la fase PEI.

El estudio morfológico de las mezclas compatibilizadas puso de manifiesto, tal como se aprecia en la Figura 4, una clara mejora de la dispersión de la fase Rodrun, consecuencia de una menor tensión interfacial, y la existencia de orientación en la zona superficial (piel) de las probetas moldeadas por inyección. La orientación no se produjo en el núcleo de las probetas como consecuencia del modelo de flujo durante el llenado del molde de inyección. La dispersión más perfecta y la orientación dan lugar a un incremento del área interfacial, que supone una mayor capacidad de transmisión de esfuerzos de la matriz a la fase dispersa.



Figura 4. Superficie de rotura de una mezcla PEI/Rodrun compatibilizada. Contenido de Rodrun: 20%

La modificación de las características morfológicas e interfaciales de las mezclas da lugar a una clara mejora de sus propiedades mecánicas. Como se muestra en las Figuras 2 y 3, el módulo de elasticidad y la resistencia a la tracción experimentan un notable incremento. Por otro lado, la ductilidad (Tabla I) se incrementa también de modo notable, principalmente a bajos contenidos de Rodrun. En composiciones con contenidos superiores al 10% el incremento de la ductilidad es mucho menos notable debido a la propia naturaleza de la fase líquido-cristalina presente cada vez en mayor proporción, pero los valores de la ductilidad siguen siendo más elevados en las mezclas compatibilizadas. El efecto favorable de la compatibilización sobre la ductilidad se atribuye a la mejora de la adhesión interfacial.

Los resultados del presente trabajo ponen de manifiesto, de acuerdo con resultados obtenidos por otros autores [3, 5], la posibilidad de mejorar las características morfológicas e interfaciales y en consecuencia las propiedades de mezclas incompatibles termoplástico/LCP, dando lugar a

nuevos materiales reforzados, por medio de la incorporación de agentes de compatibilización. La profundización en el estudio de éste y otros métodos de compatibilización permitirá previsiblemente una mejora aún más notable de las prestaciones de este tipo de materiales.

4. REFERENCIAS

- [1] Bastida, S., Eguiazábal, J. I., Nazábal, J. Structure and Properties of Injection Moulded Blends of Poly(ether imide) and a Thermotropic Copolyester. Submitted for publication in J. Mater. Sci.
- [2] Lee, S., Hong, S. M., Seo, Y., Park, T. S., Hwang, S. S., Kim, K. U., Lee, J. W. (1994) Characterization and Processing of Blends of Poly(ether imide) with Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. *Polymer* 35:519-531
- [3] Datta, A., Chen, H. H., Baird, D. G. (1993) The Effect of Compatibilization on Blends of Polypropylene with a Liquid-Crystalline Polymer. *Polymer* 34:759-766
- [4] Ahn, T. O., Lee, S., Jeong, H. M., Lee, S. W. (1996) Compatibilizing Effect of Polyarylate-Polyamide-6 Block Copolymers on Polyarylate/Polyamide-6 Blends: 2. *Polymer* 37:3559-3565
- [5] Seo, Y., Hong, S. M., Hwang, S. S., Park, T. S., Kim, K. U., Lee, S., Lee, J. (1995) Compatibilizing Effect of a Poly(ester imide) on the Properties of the Blends of Poly(ether imide) and a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer: 2. Morphology and Mechanical Properties of the *In Situ* Composite System. *Polymer* 36:525-534

EFFECTO DE LA ARQUITECTURA MOLECULAR EN EL COMPORTAMIENTO EN FLUJO CAPILAR DE POLIETILENOS DE ORIGEN METALOCÉNICO

M. FERNÁNDEZ, J. F. VEGA, J.J. PEÑA*, A. SANTAMARÍA

Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros, *Departamento de Física de Materiales, Facultad de Química. (UPV-EHU), Apdo. 1072, 20080 San Sebastián

RESUMEN

La reología de polietilenos de origen metalocénico viene determinada por la homogeneidad estructural característica de estos materiales. El comportamiento reológico encontrado al comparar dos polietilenos del mismo peso molecular, uno de origen metalocénico y el otro convencional, pone de manifiesto el empeoramiento de la procesabilidad para el polietileno de origen metalocénico.

Por otra parte, la caracterización reológica de polietilenos de metaloceno de parámetros moleculares similares revela diferencias en la respuesta viscoelástica y en la procesabilidad que podrían estar relacionadas con la presencia de pequeñas cantidades de ramificación de cadena larga.

RESUMÉ

La rhéologie de polyéthylènes d'origine metallocénique est déterminée par l'homogénéité structurale typique de ces matériaux. Quand on compare le comportement rhéologique de deux polyéthylènes avec la même masse moléculaire mais différent catalyseur au synthèse: l'un metallocénique et l'autre conventionnel, la mauvaise procesabilité du metallocénique est mise en évidence.

D'autre part, on a étudié la rhéologie de polyéthylènes metallocéniques avec similaires paramètres moléculaires. Les résultats viscoélastiques et le comportement en extrusion capillaire permet d'identifier la présence de ramification de chaîne longue.

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales avances en la industria de las poliolefinas ha sido el desarrollo de los catalizadores de metaloceno para reacciones de polimerización. Estos sistemas catalíticos de emplazamiento único son altamente estereoespecíficos y permiten controlar la estructura de las cadenas que se forman. De esta forma se pueden obtener materiales con distribución de peso molecular estrecha, bimodal o trimodal así como controlar la presencia de ramificación de cadena corta y de cadena larga (1,2). La homogeneidad estructural da lugar a buenas propiedades mecánicas impensables en poliolefinas obtenidas por métodos convencionales, sin embargo la procesabilidad se ve muy desfavorecida apareciendo distorsiones en los extruidos incluso a bajas velocidades de deformación (3).

Las inestabilidades del polietileno en extrusión capilar dependen de la estructura del mismo y es conocida la diferencia de comportamiento encontrada para polietilenos lineales y ramificados en el estudio de polietilenos convencionales. En el caso de polietilenos ramificados prácticamente no se observa shark-skin ni slip-stick y la fractura de fundido tienen lugar a

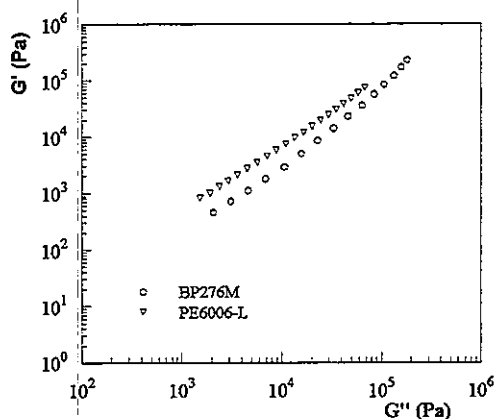


Figura 3. Efecto de la polidispersidad en la elasticidad de los polietilenos de $M_w=170000$

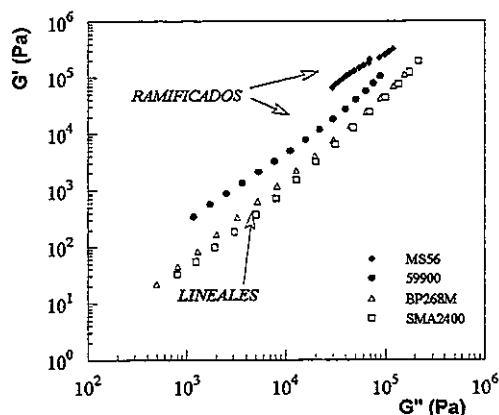


Figura 4. Respuesta viscoelástica de los polietilenos de metaloceno de $M_w=130000$

En la figura 3 se observa el desplazamiento de la curva en el polietileno convencional respecto del polietileno metalocénico. La mayor polidispersidad del primero explica su mayor elasticidad. El comportamiento de los materiales de metaloceno de $M_w=130000$ se muestran en la figura 4. Las diferencias encontradas no pueden explicarse únicamente en términos de polidispersidad. De hecho, en el material 59900, el valor de energía de activación encontrado, $E_a=7.4$ Kcal/molK, es superior al esperado para un polímero lineal del mismo contenido en comonomero, $E_a=6.4$ Kcal/molK. El aumento de la E_a sugiere la presencia de RCL que explicaría los diferentes comportamientos observados (13). En el MS56 es evidente que las diferencias no pueden ser debidas a la polidispersidad, que es muy similar a la de los lineales. En este caso, la E_a no se ha podido calcular debido a que la RCL no afecta a la misma en la zona de comportamiento no lineal (14) (como se observa en la figura 4 este material no presenta comportamiento lineal en el intervalo de frecuencias estudiado).

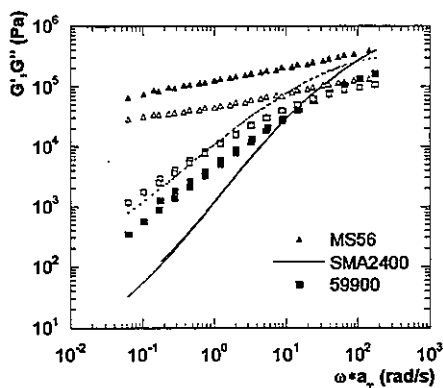


Figura 5. Efecto de la ramificación de cadena larga en la respuesta viscoelástica de los materiales de $M_w=130000$. G' (símbolos llenos, línea continua) y G'' (símbolos huecos, línea discontinua)

En la figura 5 se representa G' y G'' para los dos polietilenos considerados como ramificados y uno de los lineales a modo comparativo. En el caso del material 59900 se obtiene un comportamiento más elástico que el lineal de forma que el valor del punto de cruce de $G'=G''$ se produce a frecuencias menores y el valor del módulo es considerablemente menor. En el caso del MS56 se obtiene un comportamiento anómalo en un polietileno de este peso molecular. En todo el intervalo de frecuencias estudiado G' es mayor que G'' , recordando el

comportamiento de un material ligeramente reticulado Vega y col. (15) han atribuido este comportamiento a la presencia de una muy pequeña cantidad de ramificación de cadena larga.

Las medidas en extrusión capilar permiten estudiar la procesabilidad de los materiales en condiciones similares a las del procesamiento industrial. Las diferencias en la apariencia de los extruidos queda patente en la foto 1 que recoge extruidos recogidos a esfuerzo de cizalla de 0.3 MPa para los materiales estudiados. En la figura 6 se comparan las curvas de flujo para un polietileno de metalloceno y uno convencional del mismo peso molecular. Se presentan así mismo las inestabilidades encontradas en el extruido. Queda patente el claro empeoramiento de la procesabilidad en el caso del polietileno de metalloceno que alcanza el régimen de inestabilidades a valores de gradientes menores que en el caso del convencional

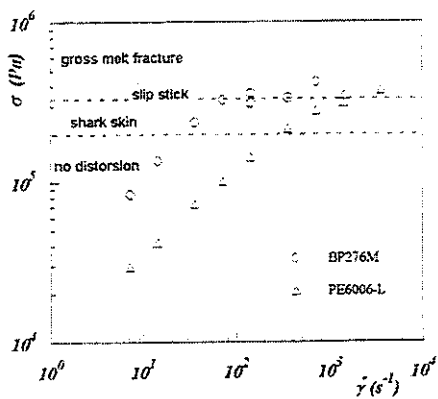


Figura 6. Curva de flujo para los polietilenos de $M_w=170000$

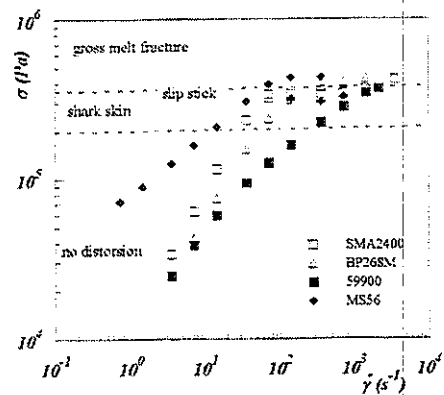


Figura 7. Curva de flujo para los polietilenos de $M_w=130000$

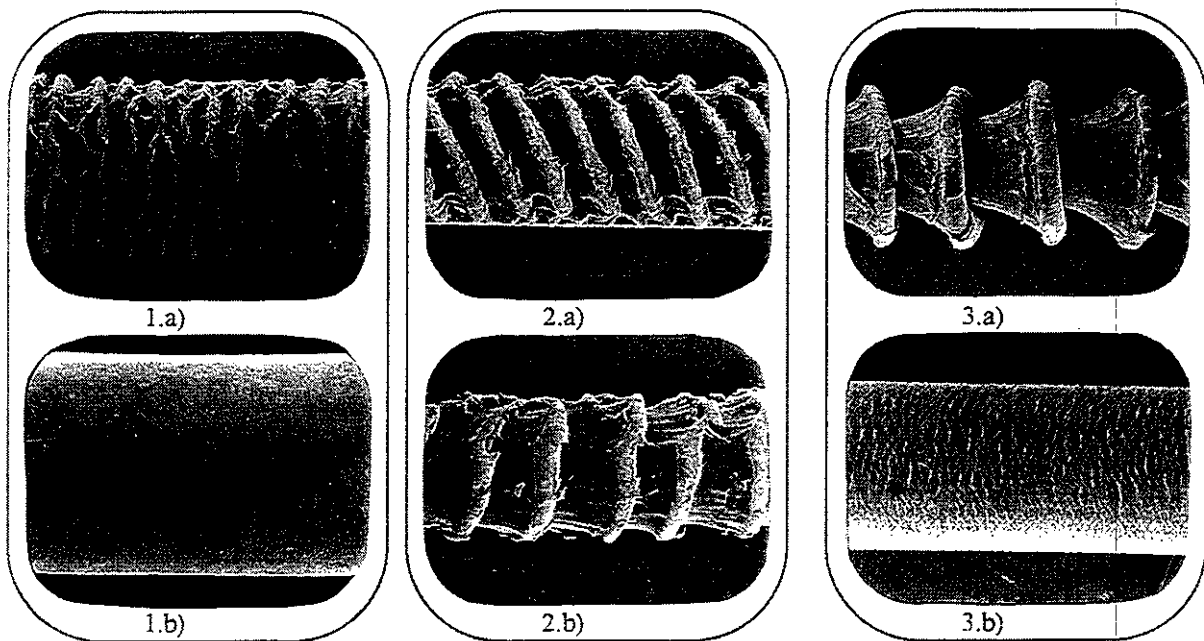


Foto 1. Imágenes obtenidas por SEM de los extruidos en el régimen shark-skin a un esfuerzo de cizalla de 0.3 MPa. 1) Polietilenos de $M_w=170000$, 1.a) BP276M, 1.b) PE6006. 2) Polietilenos de $M_w=130000$ lineales, 2.a) SMA2400, 2.b) BP268M, 3) Polietilenos de $M_w=130000$ ramificados, 3.a) MS56, 3.b) 59900

En la figura 7 vemos que los polietilenos 59900 y MS56 ofrecen un comportamiento de flujo claramente inesperado que pone de manifiesto la presencia de diferencias estructurales como se ha visto en el comportamiento viscoelástico de los mismos. Ambos presentan una respuesta viscoelástica que parece indicar la presencia de RCL. Se podría pensar que la cantidad y morfología de la RCL así como la distribución de la misma en la cadena principal juegan un papel importante y serían responsables del empeoramiento o la mejora de la procesabilidad encontrada.

CONCLUSIONES

Los polietilenos de metaloceno se caracterizan por ser monodispersos. Esto hace que presenten una peor procesabilidad que los polietilenos convencionales.

La ramificación de cadena larga (RCL) incluso en muy pequeñas cantidades, por debajo del límite de detección de técnicas convencionales (GPC y RMN), tiene un efecto significativo en la respuesta viscoelástica. Se encuentran los siguientes comportamientos atribuidos a la presencia de RCL en los polietilenos de metaloceno estudiados :

- Aumento del carácter pseudoplástico y de los valores de viscosidad newtoniana.
- Aumento de la elasticidad.

El efecto de la posible ramificación de cadena larga en la procesabilidad es el siguiente:

- Empeoramiento de la procesabilidad con distorsiones más marcadas, asociado a una respuesta viscoelástica en que $G' > G''$ para todo el rango de frecuencias.
- Disminución significativa de las distorsiones, asociado a un ligero aumento en la elasticidad respecto de la respuesta viscoelástica encontrada en los polietilenos lineales.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación a REPSOL S.A. y a UPV-EHU (203.215 EB172/95)

BIBLIOGRAFIA

- 1- Schwank, D., Mod. Plast. Int., August, 40-41, (1993)
- 2- Garbassi, F., Gila L., Proto A., Polym. News, 19, 367-371 (1994)
- 3- J.F. Vega, A. Muñoz-Escalona, A. Santamaría, M.E. Muñoz and Pilar Lafuente, Macromolecules, 29, 960-965 (1996)
- 4- L.L. Blyler, Jr. and A.C. Hart, Jr. Polymer Eng. and Sci. Vol. 10, 4 (1970)
- 5- Cox W.P., E.H. Merz, J. Polym. Sci. 28, 619 (1958)
- 6- Bersted B.H. J. Appl. Polym. Sci., Vol 30, 3751-3765, (1985)
- 7- V.C. Long, G.C. Berry and L.H. Hobbs, Polymer 5, 517-524 (1964)
- 8- Gerard Kraus, J.T. Gruver, J. Pol. Sci., Part A, Vol 3, 105-122 (1965)
- 9- Graessley W.W., T. Masuda, J.E.L. Roovers, N. Hadjichristidis, Macromolecules, 1, (1976)
- 10- Nakajima, N. and E.R. Harrell, Current Topics Polymer Science Vol 2, 142, P.M. Ottenbrite, L.A. Utracki y S. Inove, De. Hanser, Munich, (1987)
- 11- Harrell, E. R., Nakajima, N., J. Appl. Polym. Sci., 29, 995-1010, (1984)
- 12- Wild L.R. Ranganath y D.C. Knobloch, Polym. Eng. Sci., 16-811 (1976)
- 13- H. Mavridis y R.N. Shroff polym. Eng. Sci., 32, 1778-1791 (1992)
- 14- Tesis doctoral. UPV/EHU J.F. Vega (1998)
- 15- Enviado para su publicación.. J.F. Vega, A. Santamaría, Macromol. Chem. and Phys. Macromol. Sym.

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE UNA MEZCLA DE FERRITA DURA DE Sr PARA MOLDEO POR INYECCIÓN.

I. AGOTE, C. GURAYA Y F. SECO
R.HERNANDEZ Y A.M. ZALDUA*

Centro tecnológico de materiales, INASMET. Camino de Portuetxe, 12 B° Igara Apdo
1689 20009 San Sebastián (SPAIN).

*Teknik Ikastetxea LEA-ARTIBAI, Xemein Etorbidea, 19. 48270 Markina-Xemein, Bizkaia
(SPAIN).

RESUMEN

Las ferritas duras se emplean en la fabricación del 90%, en peso, de la producción mundial de imanes permanentes debido principalmente a su atractivo coste. De las diversas técnicas de fabricación de imanes permanentes, la más reciente y prometedora es la de moldeo por inyección de polvos, habida cuenta de la capacidad que tiene esta tecnología para abordar geometrías complejas y producir el componente a cotas casi finales. Las características reológicas de la mezcla determinan en gran medida la presencia o ausencia de defectos, y en el caso de imanes permanentes la capacidad de alineamiento magnético directamente relacionada con las propiedades magnéticas de la pieza final.

El objetivo de este estudio ha sido determinar, mediante un reómetro de extrusión capilar, las correcciones de Bagley y de deslizamiento en las paredes, "wall slip", para sistemas altamente cargados (ligante + ferrita dura de Sr). Este segundo fenómeno, que tiene una importancia relativa en termoplásticos no cargados, es un factor relevante en el comportamiento reológico del sistema que nos ocupa. Este trabajo permitirá optimizar el proceso de inyección.

1. INTRODUCCION

Las ferritas duras se emplean en la fabricación del 90%, en peso, de la producción mundial de imanes permanentes debido principalmente a su atractivo coste. Las estimaciones más recientes indican que su competidor más cercano, en aquellas aplicaciones en las que no se imponen campos desmagnetizadores (altavoces, sensores,...), lo constituyen los Alnicos con un coste por unidad de energía 2,9 veces superior; en las aplicaciones en las que existen campos desmagnetizadores (motores), el competidor más cercano lo constituye el FeNdB con un coste por unidad de energía 3,9 veces superior a 100°C.

De las diversas técnicas de fabricación de imanes permanentes, la más reciente y prometedora es la de moldeo por inyección de polvos, habida cuenta de la capacidad que tiene esta tecnología para abordar geometrías complejas y producir el componente a cotas casi finales. Las características reológicas de la mezcla determinan en gran medida la presencia o ausencia de defectos en las piezas inyectadas y, en el caso de imanes permanentes, también la

capacidad de alineamiento magnético de la mezcla durante la inyección y, por consiguiente, las propiedades magnéticas de la pieza final.

Como el moldeo por inyección es un proceso en el que se desarrollan grandes velocidades de deformación el reómetro de extrusión capilar es la técnica más adecuada para caracterizar el comportamiento reológico de estas ferritas. Dicho comportamiento depende en gran medida de las dimensiones del capilar. Por una parte se encuentran los fenómenos de pérdidas de presión en los extremos y por otra parte, los materiales que son el objeto de este estudio, pueden sufrir un deslizamiento a lo largo de la pared. Con el objeto de interpretar correctamente los datos se realizarán ambas correcciones, la corrección de Bagley que elimina el efecto de las pérdidas de presión y la corrección de Mooney que calcula la velocidad de deslizamiento.

2. MATERIALES

Para este estudio reológico se ha elegido un polvo de ferrita dura anisótropa de estroncio, adecuada para la fabricación de imanes plastificados o plastoferritas (polvo referencia P). La figura 1 muestra la micrografía del polvo de ferrita P. Como puede observarse, tiene un tamaño medio de partícula del orden de 1 μm y la morfología es de tipo placa.

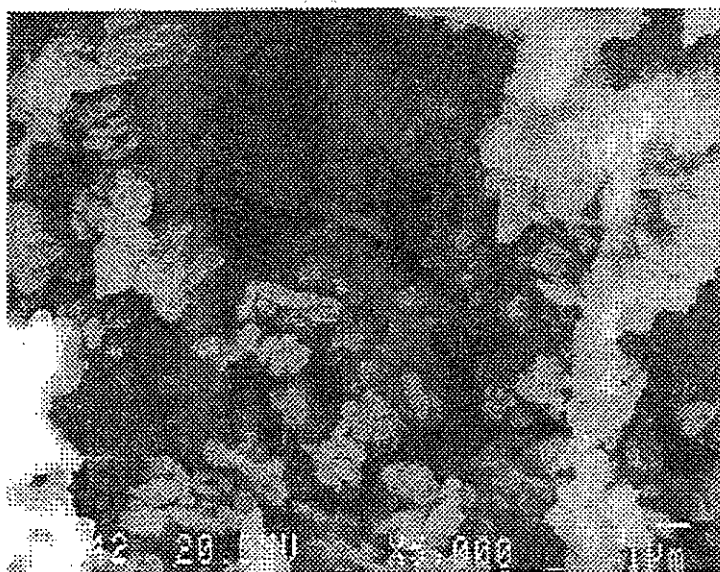


Figura 1: Micrografía del SEM del polvo P

Se ha elaborado una mezcla con un 14 % en peso de un ligante comercial adecuado para la tecnología del moldeo por inyección de polvos. El proceso de mezclado se lleva a cabo en dos pasos: una premezcla en una mezcladora tipo doble sigma atemperada a 140°C y a continuación una mezcla en una extrusora de doble husillo donde se hacen tres pasadas con objeto de garantizar una buena mezcla de polvo + ligante.

La mezcla así realizada se observa en la figura 2. El ligante recubre perfectamente todas las partículas dándoles un aspecto más redondeado. La existencia de partículas no recubiertas, o

de grandes formaciones exclusivamente de ligante originarían una heterogeneidad de las propiedades reológicas dentro de la misma mezcla o una interpretación errónea de las mismas, que se traduce en defectos en la pieza inyectada.

En este caso existe un exceso de ligante. Este exceso es intencionado y tiene por objeto reducir la viscosidad de la mezcla durante el proceso de inyección para conseguir un mejor grado de alineamiento de las partículas mejorando así las prestaciones magnéticas del imán.

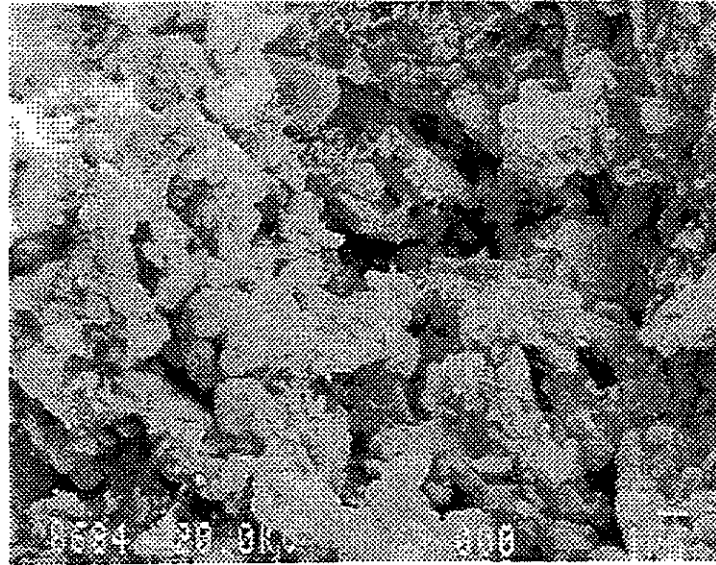


Figura 2: Micrografía del SEM de la mezcla del polvo P con 14% en peso de ligante

3. PARTE EXPERIMENTAL

La caracterización reológica de los materiales se ha llevado a cabo en un reómetro Rosand RH 7/2, el cual está provisto de dos toberas, en las cuales se pueden realizar medidas de manera simultánea. Este diseño permite la realización de la corrección de Bagley^[1], pérdidas de presión a la entrada y salida del capilar, de manera automática.

Esta corrección debe aplicarse cuando el efecto de las pérdidas de presión a la entrada y a la salida del capilar P_0 es importante con respecto a la pérdida de presión debida al capilar mismo P_c . Estas pérdidas de presión serán tanto más importantes cuanto menor sea la relación de aspecto L/D del capilar.

Parece evidente que para evitar problemas bastaría con utilizar capilares de alta relación L/D . Sin embargo, no siempre es posible, ya que algunas muestras son demasiado viscosas para ser medidas con la relación L/D deseada, sobrepasando la capacidad de los transductores de presión, y en ese caso nos encontramos forzados a utilizar capilares con relaciones de aspecto bajas.

La corrección se basa en que al realizar medidas con dos capilares de igual diámetro, y gran diferencia en la longitud, las pérdidas de presión debidas a la entrada y salida P_0 en ambos deben ser equivalentes. En reómetros tradicionales, dicha corrección requiere la realización de al menos dos experimentos consecutivos, el Rosand RH 7/2 permite realizarlo en un solo experimento, mediante el uso simultáneo de un capilar de 16 mm de longitud y 1mm de diámetro ($L/D = 16$), que denominaremos "L" (largo), frente al capilar corto "S" de longitud 0.25 mm y diámetro 1mm. Las pérdidas de presión debidas a los extremos quedan por tanto de la siguiente manera:

$$P_0 = \frac{P_S L - P_L l}{L - l} \quad (\text{ec. 1})$$

Donde los subíndices L y S indican las pérdidas de presión medidas en los capilares largo y corto respectivamente, y L y l son las longitudes de los capilares largo (16mm) y corto (0.25mm). Este cálculo se realiza para cada velocidad de pistón, y el resultado se emplea para la obtención de la tensión de cizalla corregida σ_c :

$$\sigma_c = \frac{(P_L - P_0)D}{4L} \quad (\text{ec.2})$$

La figura 3 presenta los datos de viscosidad frente a la velocidad de deformación obtenidos a 120°C. Solamente los datos obtenidos a partir del capilar de 1 mm de diámetro pueden ser corregidos por Bagley, ya que el capilar corto es de dicho diámetro. De todas maneras puede observarse que los datos de los distintos capilares para estos materiales quedan superpuestos, de lo que puede deducirse que la corrección de Bagley no es necesaria.

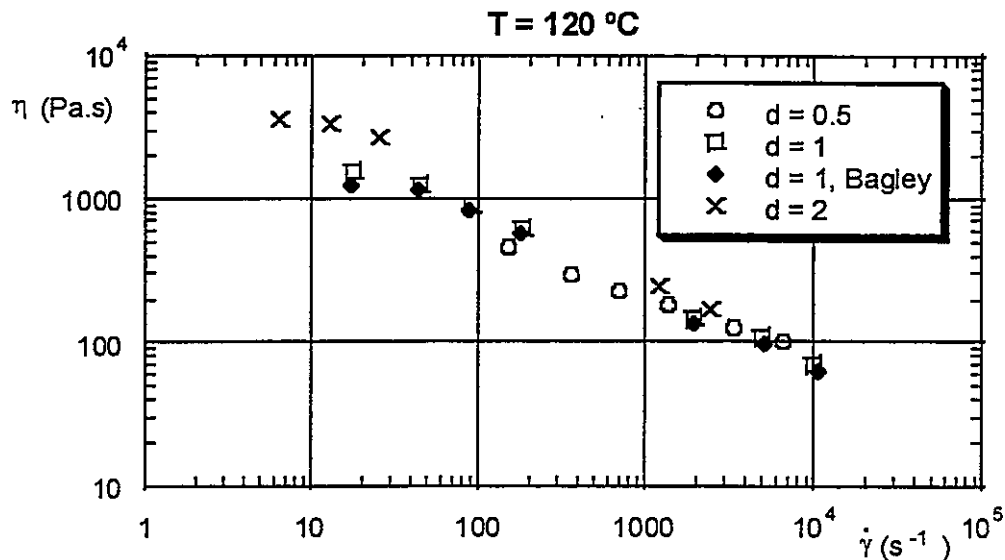


Figura 3: Curvas de flujo a 120 °C obtenidas con los diferentes capilares junto con la curva correspondiente a datos corregidos por Bagley.

Al observar con mayor detenimiento la figura 3, puede apreciarse que no existen datos para los capilares de diámetro 1 y 2 mm en los rangos de 200 a 2000 s⁻¹ y 20 a 1000 s⁻¹ respectivamente. Esta inexistencia es debida a que en ese rango de tensiones, los materiales sufren deslizamiento en el capilar, dando lugar a un perfil de presiones como el que se observa en la figura 4. Este es el efecto conocido como Wall Slip o deslizamiento en la pared^[2-5].

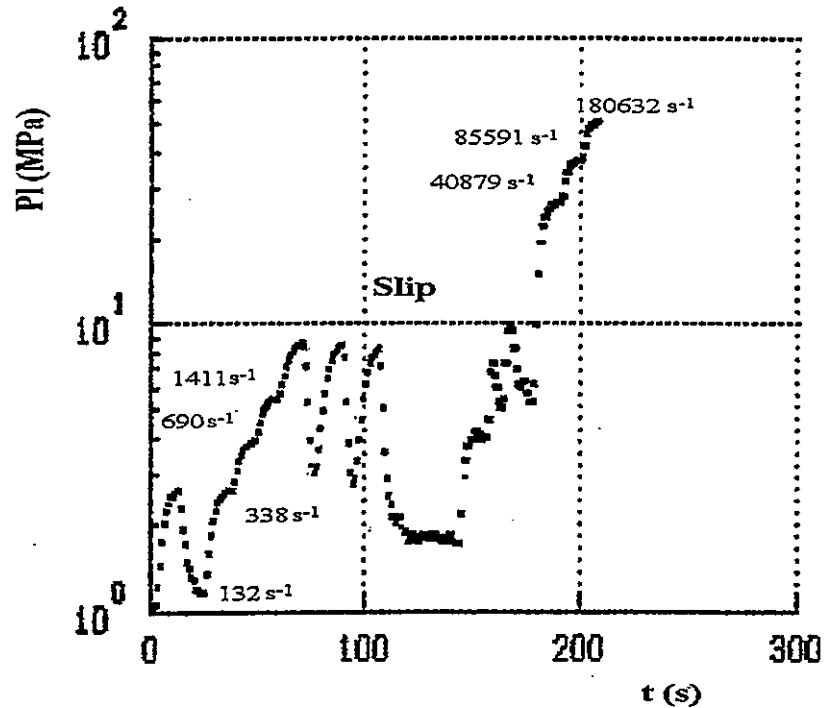


Figura 4: Presión medida en el capilar largo a lo largo del tiempo a diferentes velocidades de deformación.

En lo que respecta a la corrección del deslizamiento usaremos la técnica de Mooney, según la cual:

$$\dot{\gamma}_{A,s} = \dot{\gamma}_A - 8 u_s / D \quad (\text{ec.3})$$

Donde $\dot{\gamma}_{A,s}$ es la velocidad de deformación corregida por el deslizamiento, la cual se asume que es función sólo del esfuerzo de cizalla en la pared, u_s es la velocidad de deslizamiento, y D es el diámetro del capilar. Esta ecuación se basa en la suposición de que el esfuerzo de cizalla en la pared, la velocidad de deslizamiento y el gradiente de presión son constantes a lo largo de la longitud del capilar e independientes del diámetro. Cuando esto es cierto, si se representa $\dot{\gamma}_A$ frente a $1/D$, usando datos de esfuerzos de cizalla constantes, se obtiene una línea recta cuya pendiente es $8 u_s$ y la ordenada en el origen es la velocidad de deformación corregida que se emplea para calcular la viscosidad corregida.

4. REFERENCIAS:

- [1] Bagley, E.B. (1957). *J. Appl. Phys.* 28: 642.
- [2] Wright, M., Hughes, L.J. & Gressel, S.H. (1994). *J. Mat. Eng. Perf.* 3: 300.
- [3] Dúbus, M. & Burlet, H. (1997). *J. Eur. Ceram. Soc.* 17: 191.
- [4] Tsao, I. & Danforth, S.C. (1993). *J. Am. Ceram. Soc.* 76: 2977.
- [5] Hatzikiriakos, S.G. & Dealy, J.M. (1992). *J. Rheol.* 36: 703.

REOLOGIA DE PROCESOS REACTIVOS DE MATRICES DE TIPO CIANATO ESTER MODIFICADAS

M.D. Martín, M.A. Corcuera, I. Harismendy, I. Mondragon
Universidad del País Vasco / Euskal Herriko Unibertsitatea
Dpto. Ingeniería Química y Medio Ambiente
E.U.I.T.I. Avda. Felipe IV, 1 B - 20011. San Sebastián – Donostia

RESUME

Plusieurs mélanges entre deux résines thermodurcissables ont été préparées en utilisant une époxyde tetrafonctionnelle (tetraglycidylidiaminediphenylméthane, TGDDM) et une cyanate ester (dicyano ester de bisphenol-A, DCBA). La évolution de la conduite rhéologique au cours de la polymérisation, mesurée par la variation du module de pertes, G'' , à plusieurs températures, a été relatée à la cinétique du proces reactif, laquelle a été suivie tant par analyse thermique (DSC) comme par spectroscopie infrarouge (FTIR). 9 différentes ratioestoequiométriques ont été employées pour cet but. Les réactions qu'ont place dependent avec la quantité de resine epoxide dans la mixture. D'ailleurs, le comportement viscoélastique et mécanique des mélanges ont été étudiés pour conditions de polymerisation similaires aux utilisées habituellement pour curer les matrices DCBA.

RESUMEN

Por medio del análisis de la evolución en el tiempo del modulo de perdidas, G'' , a diversas temperaturas, se analiza la conducta reológica de mezclas entre resinas epoxi (tetraglicidildiaminodifenilmetano, TGDDM) y resinas de tipo cianato (diciano éster de bisfenol-A, DCBA) relacionándola con la cinética reactiva, investigada ésta por análisis térmico diferencial (DSC) y espectroscopía infrarroja (FTIR). Se han empleado hasta 9 diferentes estequiometrías con dicho objeto. El tipo de reacciones que tiene lugar esta condicionado por la cantidad de epoxi en las mezclas reactivas. Posteriormente se ha estudiado por análisis dinámico-mecánico (DMA) la conducta viscoelástica de estas mezclas tras haber sido sometidas a ciclos de temperatura similares a los que son utilizados en el curado de las matrices de tipo DCBA.

INTRODUCCION

Las resinas de tipo cianato presentan un interés evidente en diversas aplicaciones debido a su alta temperatura de servicio, baja pérdida dieléctrica y sus propiedades adhesivas, entre otras propiedades (1-3). Sin embargo, su elevado costo y su reducida tenacidad a fractura hace que sea de interés su combinación con otros polímeros.

En el trabajo que se presenta se analiza la conducta reológica en función de las reacciones que ocurren en mezclas de resinas cianato y epoxi con diversas estequiometrías polimerizadas a varias temperaturas. La cinética se estudia por DSC y FTIR y la reología se investiga por cizalla anular. Por otra parte, tanto la conducta viscoelástica en temperatura como el comportamiento mecánico de las mezclas polimerizadas también han sido analizadas.

EXPERIMENTAL

Se ha utilizado un monómero de tipo dicianato de bisfenol-A, Arocy B-10, y una resina epoxi tetrafuncional, TGDDM MY720, ambos suministrados gentilmente por Ciba. Los pesos equivalentes de ambas resinas son 139 y 117 g/eq, respectivamente. El sistema catalítico empleado consiste en una mezcla acetilacetato de cobre (II) (CuAcAc) / nonilfenol, calidad Aldrich, en concentración de 360 ppm de CuAcAc y 2 phr de nonilfenol. La relación estequiométrica TGDDM/DCBA ha sido variada desde 8:1 hasta 1:8, incluyendo además las resinas puras. Para el estudio cinético se ha utilizado un espectrómetro Perkin-Elmer, modelo 16 PC. El análisis cinético se ha realizado también en un DSC-7 de Perkin-Elmer. Tanto la conducta reológica como la viscoelástica han sido investigadas en un viscoanalizador Metravig empleando accesorios de cizalla anular y de flexión, respectivamente.

RESULTADOS Y DISCUSION

Estudio cinético

Las reacciones implicadas en la polimerización de las mezclas han sido analizadas tanto por DSC como por FTIR (4). Se observa en la figura 1a-b (evolución de grupos cianato y epoxi) que, como consecuencia de la acción catalítica sobre la resina DCBA, la formación de grupos cianurato provoca la reacción de la resina epoxi conllevando a la aparición de nuevos grupos reactivos, isocianurato, que reaccionan en el caso de las mezclas con exceso de epoxi conduciendo a la formación de grupos oxazolidona a los que la literatura atribuye la capacidad de flexibilización de estos materiales reactivos. Es de notar, sin embargo, que la proporción de grupos epoxi sin reaccionar se incrementa al aumentar la proporción de TGDDM debido a que no existen suficientes grupos cianato en la mezcla inicial para formar la concentración necesaria de isocianurato.

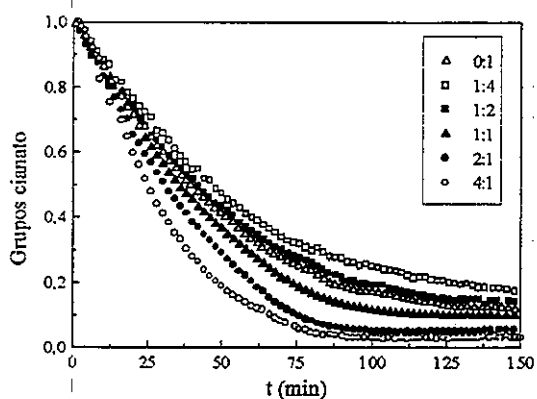


Figura 1a.- Evolución de los grupos cianato a 140°C para diferentes estequiometrías.

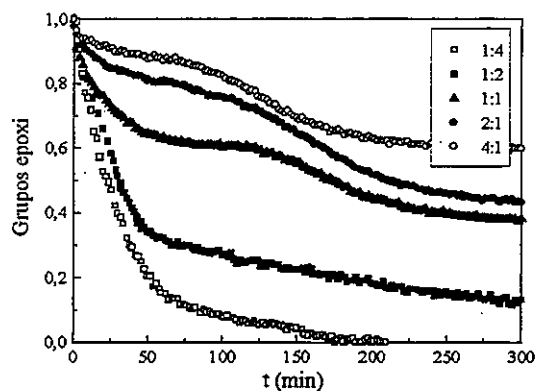


Figura 1b.- Evolución de los grupos epoxi a 140°C para diferentes estequiometrías.

Reología de la polimerización

Tras la caracterización mecanística del proceso reactivo, en la figura 2 se ha analizado para las diversas estequiometrías la conducta reológica siguiendo la evolución del módulo de

pérdidas, G'' , durante el transcurso de la polimerización. En el caso de las mezclas ricas en DCBA, para las que no se detecta la formación de grupos oxazolidinona, a pesar del efecto de dilución ejercido por la resina epoxi en la reacción de los grupos cianato, es evidente que tanto el producto formado como la reología del proceso reactivo son controlados por la reacción de la resina DCBA, que conduce a la formación de productos reticulados, observándose la vitrificación de la mezcla a tiempos reactivos definidos por el máximo en G'' . Sin embargo, para las mezclas con exceso de epoxi, además de ralentizarse el proceso reactivo, las mezclas pueden no formar productos entrecruzados (no aparición del máximo en G'') y tanto más cuanto menor es el contenido de cianato en la mezclas.

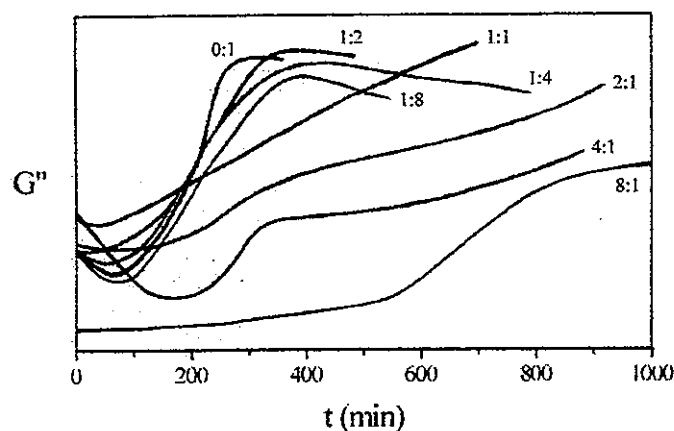


Figura 2.- Evolución del módulo de pérdidas a 120°C para diferentes estequiometrías.

Conducta viscoelástica y propiedades mecánicas

La relación estequiométrica epoxi/cianato también condiciona la conducta viscoelástica en temperatura de los productos investigados polimerizados a 200°C. Como se muestra en la figura 3^a-b, la existencia de grupos epoxi sin reaccionar, tanto más elevada cuanto mayor es el contenido de epoxi en la mezcla inicial, conduce a materiales con menor temperatura de transición vítrea, T_g .

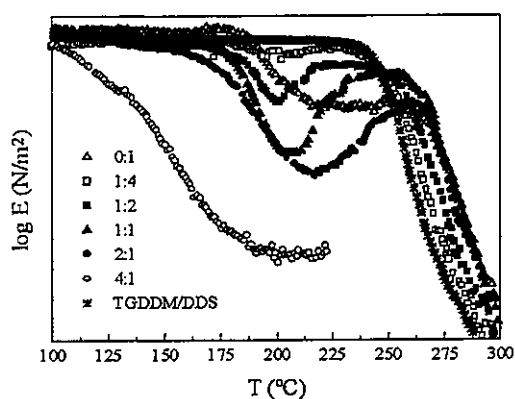


Figura 3a.- Variación del módulo con la temperatura para diferentes estequiometrías.

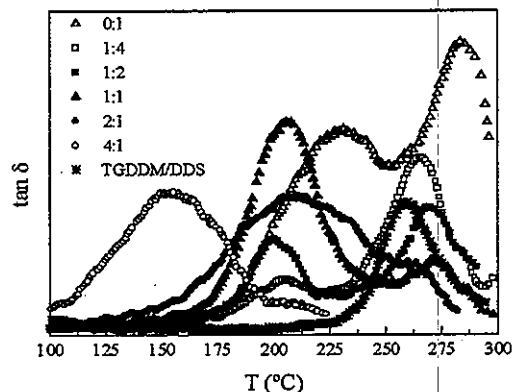


Figura 3b.- Variación del factor de pérdidas con la temperatura para diferentes estequiometrías.

La figura 4a-b muestra el comportamiento viscoelástico de los sistemas sometidos a estudio tras un proceso posterior de curado a 250°C. Este tratamiento térmico incrementa la Tg de todas las mezclas como consecuencia de la desaparición de los grupos cianato y epoxi reactivos, estos últimos reaccionados por un mecanismo de homopolimerización entre los grupos epoxi residuales.

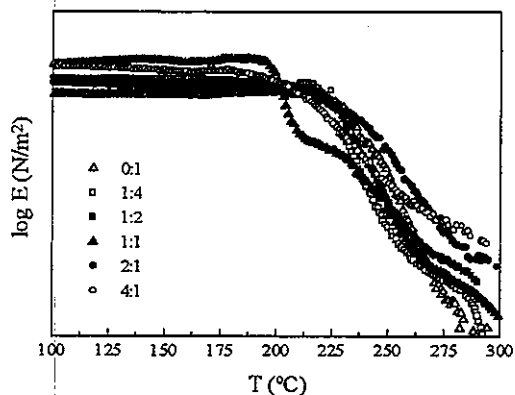


Figura 4a.- Variación del módulo con la temperatura para diferentes estequiometrías postcuradas.

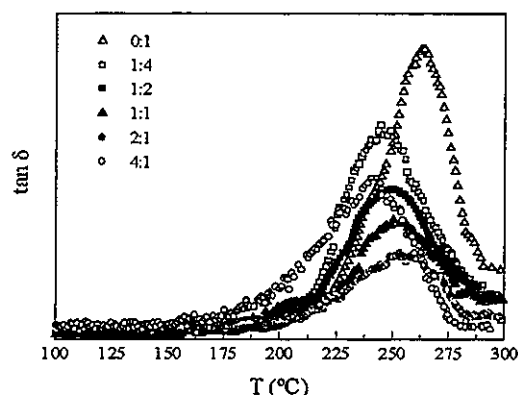


Figura 4b.- Variación del factor de pérdidas con la temperatura para diferentes estequiometrías postcuradas.

Por último, la figuras5a-b presenta la conducta mecánica. A pesar de la evidente disminución de la tenacidad a fractura, tanto la rigidez como la resistencia de las mezclas ricas en DCBA se incrementa con respecto a la de la propia matriz DCBA. Por ello, nuestro grupo actualmente trabaja con diversas orientaciones en la optimización de la tenacidad de estos productos.

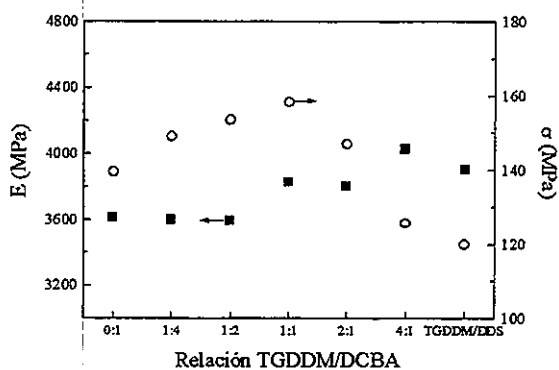


Figura 5a.- Variación del módulo de Young y de la resistencia con la relación estequiométrica.

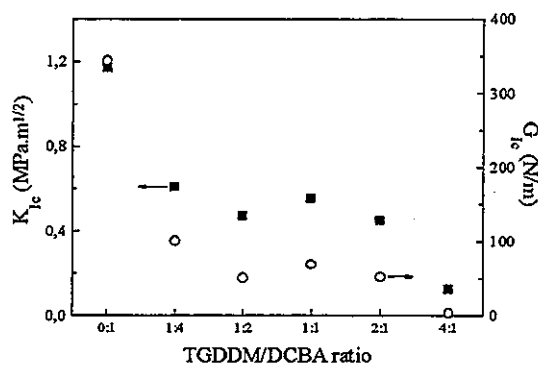


Figura 5b.- Variación de la tenacidad con la relación estequiométrica.

La figura 6a-b muestra la conducta mecánica de estos materiales tras realizar un posterior proceso de postcurado a 250°C. Se observa un aumento en la rigidez y resistencia con respecto a las mezclas sólo reaccionadas a 200°C aunque ello no conlleve a ninguna mejora en la tenacidad a fractura.

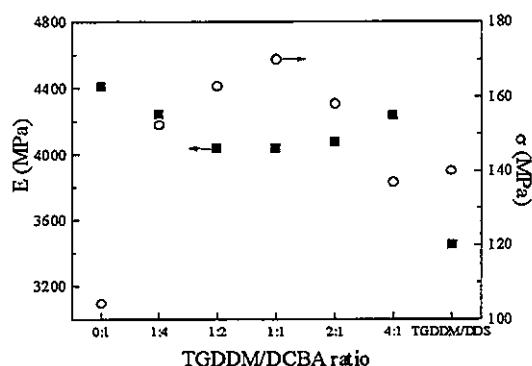


Figura 6a.- Variación del módulo de Young y de la resistencia con la relación estequiométrica, tras un postcurado a 250°C.

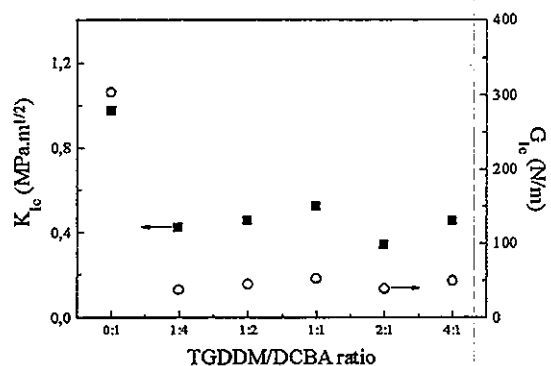


Figura 6b.- Variación de la tenacidad a fractura con la relación estequiométrica, tras un postcurado a 250°C.

Agradecimiento

Este trabajo se ha desarrollado en el marco del proyecto CICYT, MAT 95 - 0701.

REFERENCIAS

- [1] M. Bauer, *Acta Polymer.*, 43, 299 (1992).
- [2] V. P. Mc Connell, *Adv. Compos.*, May/June, 28 (1992).
- [3] Hamerton, 'Chemistry and Technology of Cyanate Ester Resins'. Blackie Academic & Professional, Glasgow, UK (1994).
- [4] M. D. Martin, M. Ormaetxea, I. Harismendy, P. M. Remiro, I. Mondragon, *Eur. Polym. J.*, 1, 1-12 (1998).

EL FLUJO EXTENSIONAL DE LOS CRISTALES LÍQUIDOS POLIMÉRICOS TERMOTRÓPICOS

M. A. ODRIOZOLA, A. D. GOTSIS

Department of Polymer Technology, Faculty of Chemical Engineering and Material Science,
Technical University of Delft, Julianalaan 136, 2628 BL Delft, The Netherlands

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades en flujo extensional uniaxial del cristal líquido polimérico termotrópico conocido como Vectra A 950 a 310⁰C. El material mostró un comportamiento de "endurecimiento por deformación" hasta su punto de ruptura, el cual tuvo lugar a valores de deformación de Hencky de entre 3 y 4 unidades. La viscosidad extensional no alcanzó nunca valores de equilibrio y éstos fueron siempre superiores al triple del valor de la viscosidad de cizalla a deformaciones equivalentes. La viscosidad resultó también fuertemente dependiente de la historia mecánico-térmica sufrida por las muestras. Estimaciones realizadas para los valores de viscosidad extensional mediante "métodos de flujos de entrada a un capilar" dieron resultados alejados de aquéllos obtenidos mediante un reómetro de flujo extensional operando a velocidades de deformación constantes (R.M.E.).

SUMMARY

The uniaxial extensional flow properties of the thermotropic liquid crystalline polymer Vectra A 950 were studied. The material showed strain-hardening behaviour up to the Hencky strain that the material breaks, which happened around 3-4 units. The extensional viscosity never reached equilibrium values, which were always higher than three times the shear viscosity at equivalent strains. The viscosity also depends strongly on the flow and thermal history of the samples. The extensional viscosity calculated from the entry flow method yielded lower values than those obtained by using a constant strain rate extensional rheometer (R.M.E.).

1. INTRODUCCIÓN

Los cristales líquidos poliméricos son materiales con excelentes propiedades mecánicas debido al alto grado de orientación generado durante su flujo en el procesado, razón por la cual las propiedades reológicas de estos materiales han sido ampliamente estudiadas. Esta caracterización reológica ha sido llevada a cabo hasta ahora básicamente mediante flujos en cizalla, sin embargo, es conocido que los flujos elongacionales son más eficaces a la hora de generar orientación que los flujos en cizalla. El problema estriba en la dificultad experimental para hacer medidas de viscosidad extensional con exactitud debido a las altas temperaturas de fusión (> 300⁰C) y relativa baja viscosidad de estos materiales, por lo que muy pocos estudios han sido publicados hasta la fecha⁽¹⁾.

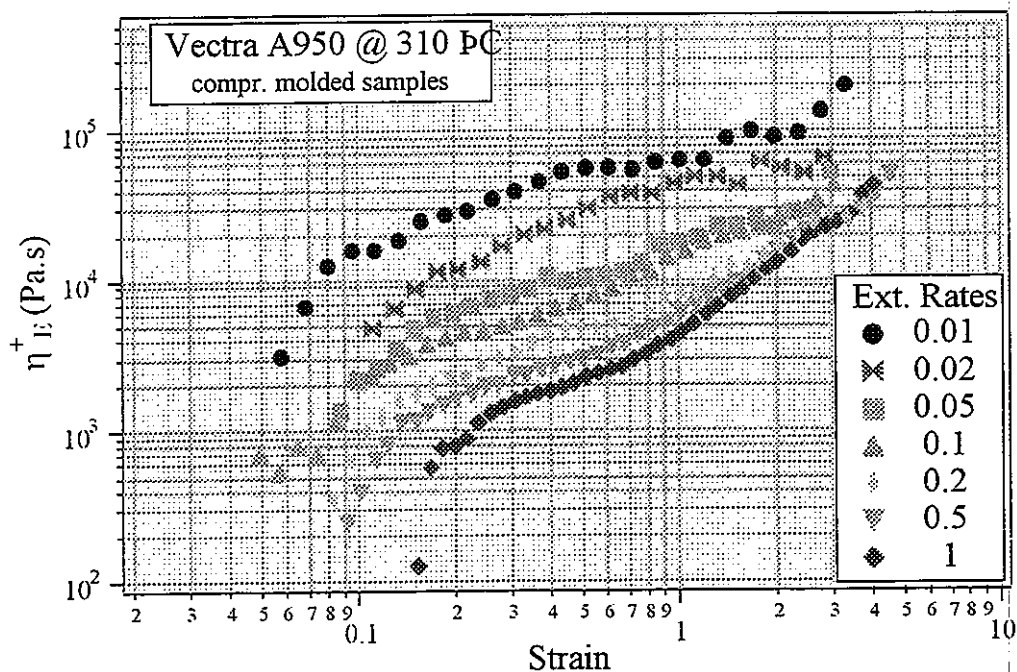
La aparición en el mercado de un nuevo tipo de reómetro extensional (R.M.E.) capaz de operar a altas temperaturas y velocidades de deformación extensional constantes ha permitido solventar este problema y llevar a cabo medidas de viscosidad extensional uniaxial. Al mismo tiempo y realizando las aproximaciones adecuadas, es posible realizar estimaciones de viscosidad extensional mediante el empleo de una técnica ampliamente extendida en muchos laboratorios e industrias como el reómetro capilar.

2. EXPERIMENTAL

El material estudiado fue un cristal líquido polimérico termotrópico conocido como Vectra A 950 (73% pHBA / 27% 4,6-HNA) manufacturado por Hoechst-Celanese. Las medidas de flujo en cizalla se llevaron a cabo mediante el uso de un "Rheometrics" rotacional (RMS 800), mientras que las de flujo extensional fueron llevadas a cabo mediante un "Rheometrics Extensional Rheometer" (RME)⁽²⁾ y un reómetro capilar de doble pistón (Rosand). Todos los experimentos se realizaron a la temperatura de 310⁰C para eliminar cualquier posibilidad de cristalinidad residual⁽³⁾ en el material. Las muestras a ensayar se obtuvieron mediante moldeo por inyección y moldeo por compresión del material en grana secado previamente en un horno a vacío durante 24 horas a 120⁰C.

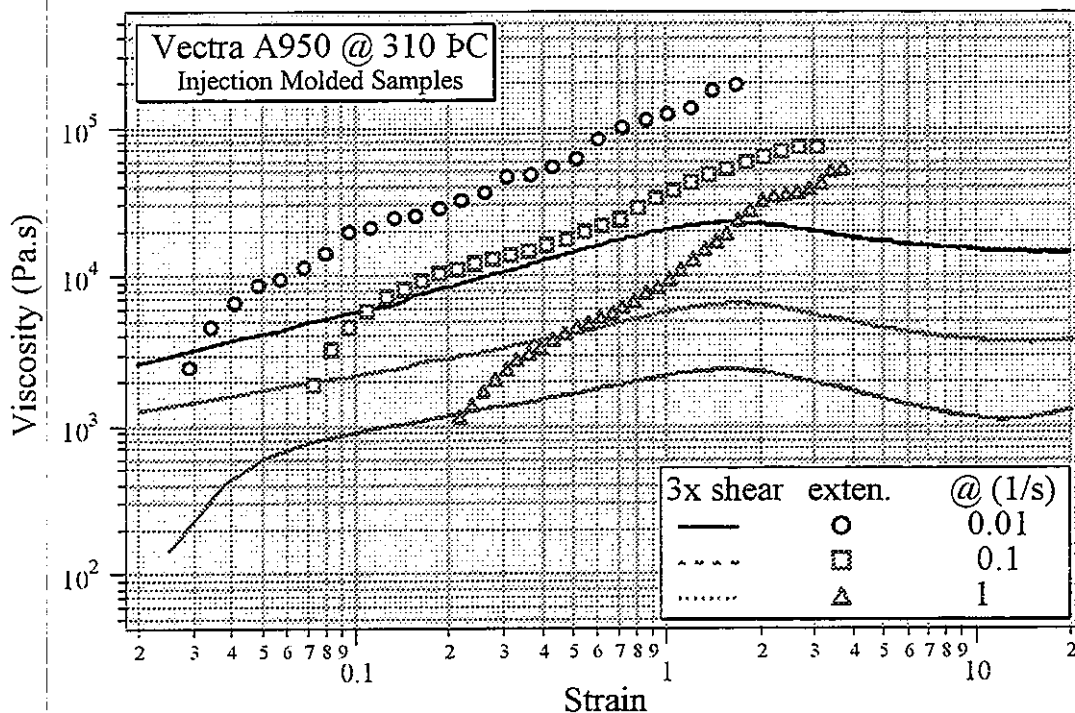
3. RESULTADOS

La figura 1 permite observar las curvas de crecimiento de viscosidad extensional uniaxial como función de la deformación acumulada para distintas velocidades de deformación constantes. Los datos corresponden a muestras obtenidas por moldeo por compresión :



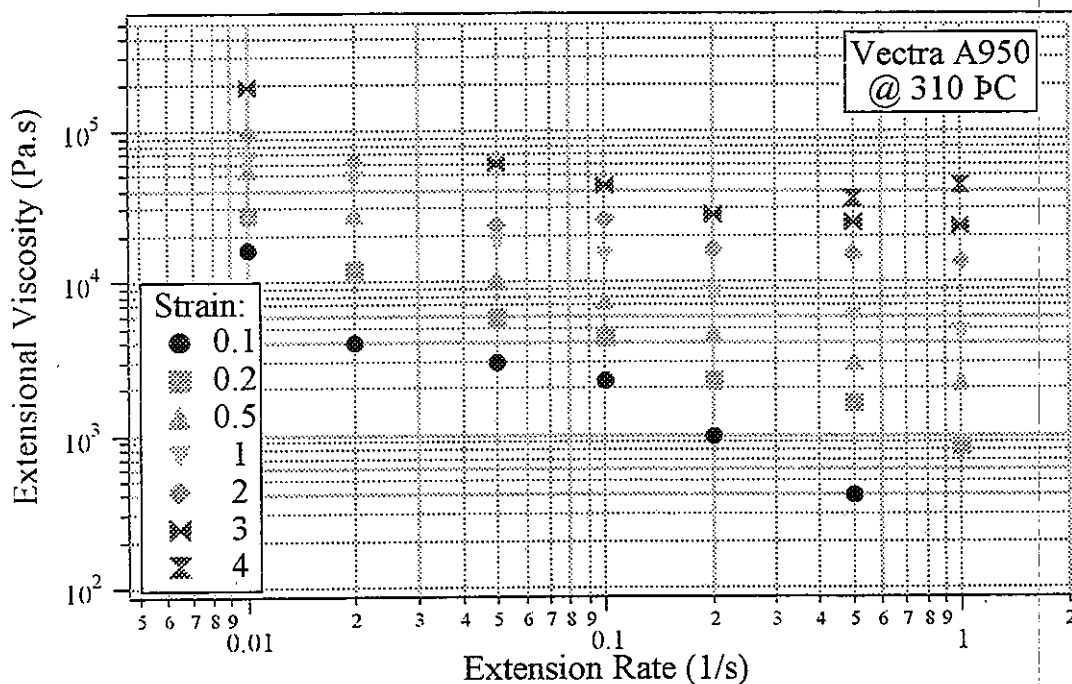
Como puede observarse el material presentó un comportamiento de “endurecimiento por deformación”, con los valores de viscosidad incrementándose continuamente hasta el punto de ruptura, el cual tuvo lugar en la mayoría de los casos a una deformación de Hencky entre 3 y 4 unidades. No llegaron a alcanzarse en ningún caso valores de equilibrio para la viscosidad extensional. Este comportamiento de “endurecimiento por deformación” resulta difícil de explicar debido a la ausencia de entrelazamientos en este tipo de materiales rígidos, ya que la presencia de entrelazamientos entre las cadenas de polímeros justifica el tipo de comportamiento mencionado en numerosas ocasiones. Podría pensarse que la cristalinidad residual existente muchas veces en estos materiales es la causante de tal comportamiento, pero experimentos realizados a temperaturas más elevadas y que permiten descartar cualquier posibilidad de restos de cristalinidad dieron como resultado también un comportamiento de “endurecimiento por deformación”.

La figura 2 permite comparar las curvas de crecimiento de la viscosidad extensional uniaxial y la viscosidad de cizalla a distintas velocidades de deformación. Los datos corresponden en esta ocasión a muestras obtenidas por moldeo por inyección :

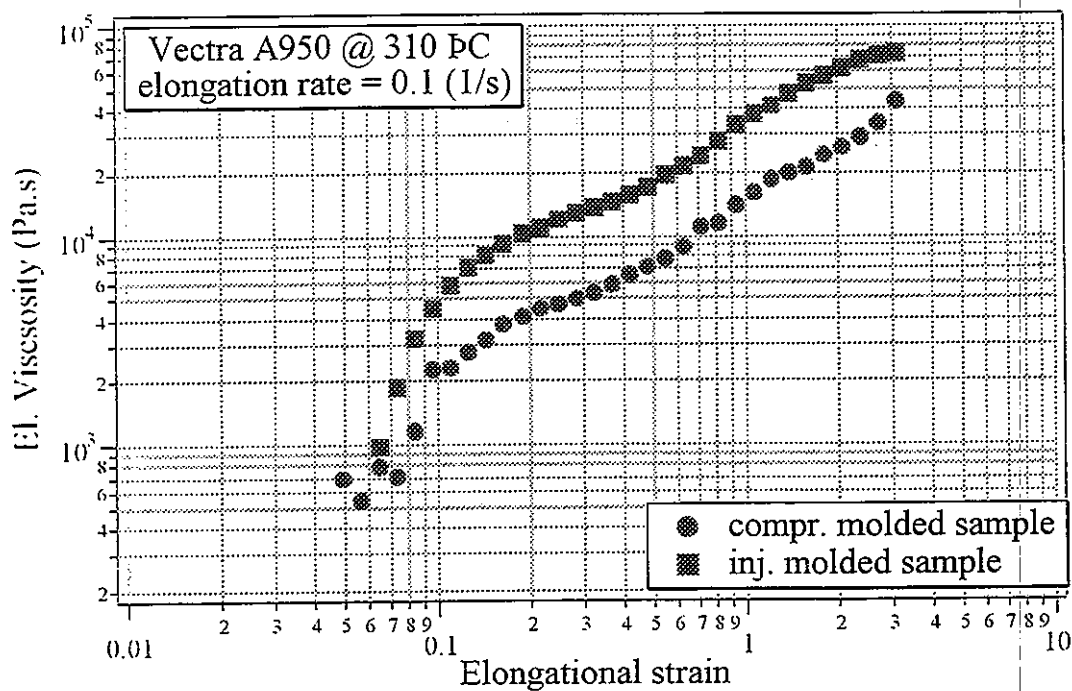


Para experimentos en cizalla ha sido previamente observado⁽⁴⁾ que es necesario alcanzar deformaciones superiores a 100 unidades para obtener valores de viscosidad en equilibrio. Este hecho dificulta una comparación directa entre los valores de viscosidad extensional y de cizalla porque en flujo extensional las muestras no pudieron ser deformadas más allá de 3-4 unidades sin romperse. A pesar de todo resulta destacable que los valores de viscosidad extensional obtenidos sean muy superiores al triple de la viscosidad de cizalla, lo cual supone valores muy elevados para la razón de Trouton en un material carente de entrelazamientos. La razón debe de estar probablemente ligada al mecanismo de deformación de la estructura de dominios característica de este tipo de materiales. Además, los experimentos de flujo extensional nunca se llevaron a cabo a velocidades de deformación superiores a 1 s^{-1} , velocidades que corresponden mayoritariamente a la región I de la curva de viscosidad de cizalla y donde el flujo es dominado por el efecto de la textura de los dominios⁽⁵⁾.

La figura 3 permite observar que para un valor fijo de deformación los valores de la viscosidad extensional uniaxial decrecieron al aumentar la velocidad de extensión :



Un hecho a destacar es que los valores de viscosidad extensional son dependientes de la historia mecánico-térmica de la muestra. La figura 4 permite comparar los valores de viscosidad extensional obtenidos a una velocidad de deformación de 0.1 s^{-1} para muestras preparadas por moldeo por inyección y por moldeo por compresión :

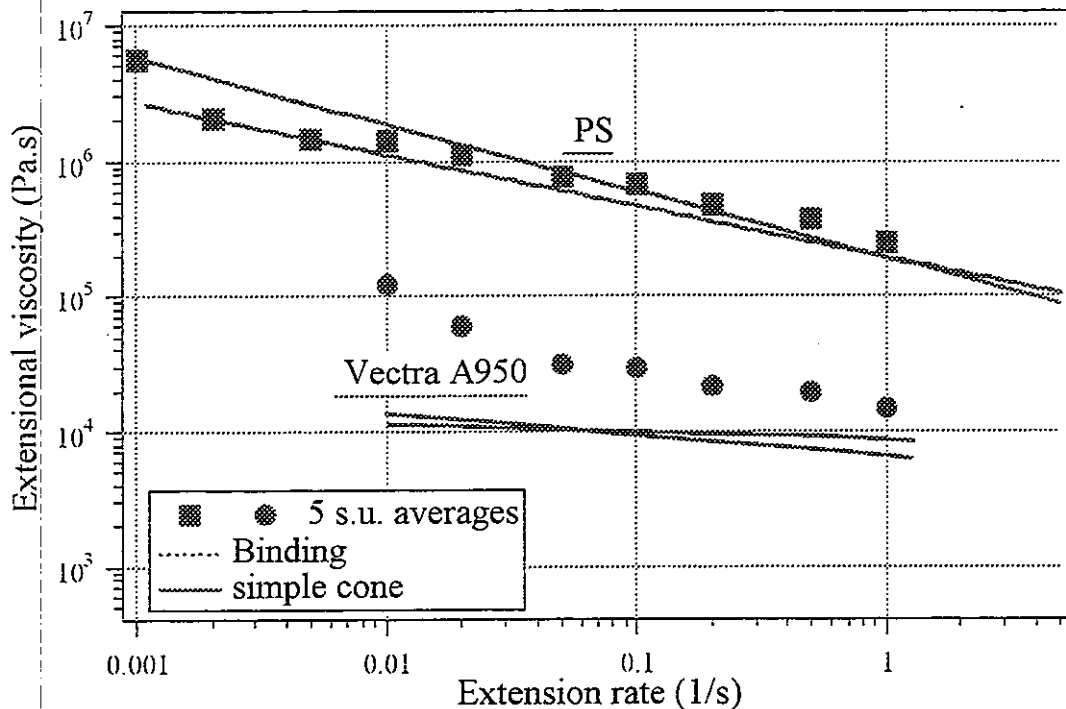


Los valores obtenidos para las muestras moldeadas por inyección fueron superiores a los de las muestras moldeadas por compresión. Lo mismo ocurrió para los valores obtenidos

para la viscosidad de cizalla. Parece que la textura de los dominios que resulta de la fusión de las muestras moldeadas por inyección difiere de aquélla que resulta para las muestras moldeadas por compresión y esto se refleja en el comportamiento reológico.

En la introducción se ha mencionado la posibilidad de utilizar métodos aproximados para calcular valores de viscosidad extensional mediante el empleo de un reómetro capilar, el cual es usado normalmente para calcular la viscosidad de cizalla. Cuando un material polimérico fluye desde el "reservoir" del reómetro adentro del capilar ("entry flow") se produce una fuerte aceleración y estiramiento del fluido a su entrada, lo cual se traduce en una pérdida de presión extra. El flujo tendrá una componente de cizalla y otra extensional y, mediante una serie de modelos matemáticos⁽⁶⁾, es posible calcular valores de viscosidad extensional con los valores de pérdida de presión mencionados. La viscosidad calculada por este método es un "promedio" sobre la deformación promedio total sufrida por el material en la región de entrada al capilar y la velocidad de deformación es también otro promedio obtenido dividiendo esta deformación por el tiempo necesitado por el material para fluir a través de la región de entrada.

La figura 5 permite observar los valores de viscosidad extensional estimados mediante estos modelos y compararlos con los valores "verdaderos" obtenidos mediante el uso del R.M.E. a velocidades de extensión constantes. Además no debe olvidarse que el R.M.E. genera un flujo de extensión puro, sin componentes de cizalla.



Como puede observarse los valores de viscosidad extensional calculados para Vectra A 950 con estos métodos aproximados difieren de los obtenidos con el empleo del R.M.E. La dificultad de estimar N_1 a velocidades de deformación elevadas y la presencia de la textura en estos materiales dificultan la consecución de un buen modelo de flujo. Sin embargo, cuando se realizaron experimentos con polímeros "convencionales" tales como el PS el acuerdo fue mucho mejor, por lo que el uso de estos métodos para hacer estimaciones de viscosidad extensional no puede ser descartado.

4. CONCLUSIONES

El cristal líquido polimérico termotrópico Vectra A 950 muestra un comportamiento de endurecimiento por deformación hasta la ruptura de las muestras. La viscosidad extensional es siempre es siempre más elevada que el triple de la viscosidad de cizalla a deformaciones equivalentes. La viscosidad depende de la historia mecánico-térmica de las muestras porque el comportamiento reológico a estas bajas velocidades de deformación está influenciado por la textura de los dominios. Aproximaciones para calcular valores de viscosidad extensional tales como los "métodos de flujos de entrada a un capilar" dan resultados alejados de los obtenidos con el R.M.E. para Vectra A 950, pero permiten obtener buenas estimaciones para polímeros mas convencionales como el PS.

5. BIBLIOGRAFÍA

- (1) T. C. Wilson, D. G. Baird (1992), *J. Non-Newt. Fl. Mech.* 44 : 85-112.
- (2) J. Meissner, J. Hostettler (1994), *Rheol. Acta* 33 : 1-21.
- (3) H. C. Langelaan, A. Posthuma de Boer (1996), *Polymer* 37 : 5667-5680.
- (4) H. C. Langelaan, A. D. Gotsis (1996), *J. Rheol.* 40 : 107-129.
- (5) L. Walker et al. (1995), *J. Rheol.* 39 : 925-952.
- (6) D. M. Binding (1988), *J. Non-Newt. Fl. Mech.* 27 : 173-189.

ESTUDIO REOLOGICO DE LA MEZCLA RODRUN-POLIPROPILENO.

J.M. LAZCANO, M. TORMES, J.J. PEÑA*, A. SANTAMARIA

Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros

*Departamento de Física de Materiales

Facultad de Química. (UPV-EHU)

Apdo. 1072, 20080 Donostia-San Sebastián

RESUMEN

El hecho de que mezclar polímeros sea el camino más rápido para obtener nuevos materiales con las propiedades tecnológicas deseadas ha dado lugar al desarrollo de mezclas basadas en polímeros líquido cristalinos (PLC) y polímeros termoplásticos.

Se estudian mezclas Rodrun 5000/ polipropileno de composiciones 0/100; 10/90; 20/80; 30/70 y 100/0 en peso.

La relación de viscosidades es en todos los casos menor que 1. Se obtienen representaciones de Bagley lineales; lo que indica ausencia del efecto de la presión sobre la viscosidad. Las curvas de flujo de las mezclas quedan comprendidas entre las de los polímeros puros. Finalmente, se obtiene una desviación negativa con respecto a la ley de aditividad en la representación viscosidad-composición.

RÉSUMÉ

Le fait que mélanger des polymères soit la plus facile façon pour obtenir de nouveaux matériaux avec les propriétés technologiques désirées a occasionné le développement des mélanges basés en polymères liquide cristallins et polymères thermoplastiques.

On a étudié des mélanges Rodrun 5000/ polypropilène avec les compositions 0/100; 10/90; 20/80; 30/70 et 100/0 en poids.

la relation de viscosités est dans tous les cas inférieur à 1. On a obtenu des représentations de Bagley linéaires; ce qu'indique l'absence de l'effet de la pression sur la viscosité. Les courbes d'écoulement des mélanges sont comprises entre celles des polymères purs. Finalement, on obtien une déviation négative par rapport á la loi d'additivité dans la représentation viscosité-composition.

1.INTRODUCCION

La creciente demanda de materiales plásticos de propiedades específicas por la industria ha conducido a un enorme desarrollo de la ciencia y tecnología de polímeros durante las últimas décadas. La mezcla de polímeros es una vía favorable para obtener nuevos materiales por la relativa facilidad de mezclado de polímeros comerciales comparado con la complicada y costosa vía de sintetizar nuevos polímeros. Por otro lado, las mezclas poliméricas, a menudo presentan falta de compatibilidad entre los componentes como consecuencia de la alta energía

interfacial que presentan, formándose sistemas multifase donde la fase dispersa se puede encontrar en forma de esferas, elipsoides y fibras. Este hecho, que en un principio puede parecer un inconveniente es, en muchos casos beneficioso, ya que además de aportar cada componente sus propiedades se produce sinergismo lo que proporciona características inusuales a la mezcla polimérica. En algunos casos, esta falta de compatibilidad promueve la segregación y pobre adhesión entre los componentes lo que conduce al deterioro de las propiedades mecánicas de la mezcla, incluso si se han generado fibras. Por ello, muchas mezclas son compatibilizadas mediante la adición de un tercer componente, como copolímeros en bloque o injerto, que poseen segmentos capaces de interaccionar con cada componente de la mezcla (1).

Entre las líneas de desarrollo de mezclas de polímeros un grupo importante lo forman los composites termoplásticos basados en mezclas de polímero líquido cristalino termotrópico (PLCT) con termoplásticos. Debido a la naturaleza anisotrópica de la fase PLCT pequeñas cantidades de PLCT en la mezcla pueden proporcionar mejoras en las propiedades reológicas y mecánicas finales. En estado fundido se ha observado una disminución anómala de la viscosidad incluso por debajo de la viscosidad de cada componente (2). Hoy en día no se conoce con certeza el mecanismo que conduce a esta disminución de viscosidad, pero hace adecuado el uso de PLCT como un modificador de la viscosidad durante el procesado de polímeros. Observaciones morfológicas indican que esta disminución de la viscosidad puede venir unida a la deformación que la fase dispersa de PLCT sufre al formarse fibras orientadas en la dirección del flujo. Esta deformación de la fase dispersa puede estar originada por la incompatibilidad entre los componentes de la mezcla y provoca un aumento en el área de contacto entre ambas fases pudiéndose producir deslizamiento entre ambas. Este efecto de lubricación conduce a una disminución de la viscosidad. En estado sólido, estas mezclas llamadas composites microfibrilados presentan propiedades de materiales reforzados *in situ*. Los polímeros líquido cristalinos aportan propiedades destacables como alto módulo, resistencia química, baja viscosidad en fundido y baja expansión térmica. Presentan altas temperaturas de fusión debido a su alta variación de entalpía y baja variación de entropía en la transición cristal fase nemática. Otra ventaja es que estos composites obtenidos *in situ* tienen una procesabilidad más favorable comparando con los composites obtenidos utilizando agentes reforzantes sólidos como fibra de vidrio o de carbono. Además son composites más ligeros y potencialmente reciclables.

La morfología de estas mezclas varía de forma importante de un sistema a otro. En ocasiones el TLCP no es capaz de formar fibras en algunas matrices poliméricas. Son diversos los factores que afectan a la morfología de las mezclas poliméricas: la formulación de la mezcla, condiciones de mezclado, relación de viscosidades, temperatura de procesado, tensión interfacial y flujo del material durante el procesado.

La formación de fibras orientadas de PLCT está fuertemente influenciada por el flujo del material. Aunque se ha observado formación de fibras sometiendo al material a flujo en cizalla, un flujo uniaxial extensional es muy efectivo ya que causa una importante orientación molecular en la fase dispersa.

El polipropileno es una de las poliolefinas más utilizadas en la industria del plástico debido a su durabilidad, fácil procesabilidad y bajo costo comparando con otros polímeros termoplásticos de ingeniería. Habitualmente se mezcla con otros componentes como fibras, cauchos y otros polímeros para mejorar su resistencia al impacto y propiedades en tracción. En los últimos años ha aumentado el interés de las mezclas polipropileno/ PLCT. En algunos casos debido a la incompatibilidad entre los componentes por la naturaleza apolar del polipropileno en contraste con el carácter polar del TLCP se han utilizado polipropilenos modificados como compatibilizadores.

En este trabajo se ha estudiado la influencia de la geometría utilizada durante la extrusión en el comportamiento reológico de las mezclas. También se recoge el efecto de la velocidad de deformación y de la composición.

2. EXPERIMENTAL

El cristal líquido termotrópico usado en este estudio es el Rodrun LC 5000 comercializado por la empresa Unitika Ltd.. Se trata de un copoliéster al azar de composición 20%PET/80%PHBA. Presenta una temperatura de transición sólido-fase nemática de 280°C. El polipropileno utilizado ha sido el Isplen PP-020 de Mw=485800 comercializado por Repsol S.A.

Previo al mezclado y con el fin de eliminar totalmente la humedad, el Rodrun LC 5000 es secado a 130°C durante 5 horas según indicaciones del fabricante. Las mezclas son preparadas en estado fundido usando un mezclador Mini-Max molder (CS-183MMX) a 290°C durante 5 minutos. Se han preparado mezclas de composición 10, 20 y 30% en peso de polímero líquido cristalino. También se han sometido al mismo tratamiento termo-mecánico los componentes puros para poder comparar así su comportamiento con el de las mezclas.

Las medidas de viscosidad se han realizado en un reómetro de extrusión capilar Göttfert Rheograph 2002. Se han utilizado cuatro capilares, tres de los cuales tienen un diámetro de $D=1\text{mm}$ y una longitudes: $L=10\text{mm}$, $L=20\text{mm}$, $L=30\text{mm}$, con lo cual las relaciones longitud/diámetro son $L/D=10$, $L/D=20$ y $L/D=30$ respectivamente. El cuarto capilar tiene un diámetro $D=0.5\text{mm}$ y una relación $L/D=60$. Las medidas se han realizado a 290°C.

La morfología de las muestras obtenidas por extrusión se han realizado observando la superficie de fractura criogénica mediante un microscopio electrónico de barrido Hitachi modelo S-2100.

3. RESULTADOS

3.1 Representaciones de Bagley.

Para estudiar las pérdidas de presión en los extremos se utilizan las representaciones de Bagley. En ellas se representa la presión total aplicada P , frente a la relación longitud/diámetro (L/D) de los capilares utilizados durante el proceso de extrusión. Habitualmente se obtienen representaciones lineales de cuya extrapolación a $L/D=0$ se calcula la pérdida de presión en los extremos del capilar. Diversos autores han observado desviaciones de la linealidad en estas representaciones atribuyéndolas a diversas causas; pérdida de orientación del material a lo largo del capilar, en el caso de los polímeros líquido cristalinos (3), deslizamientos en las paredes y efecto de la presión sobre la viscosidad.

Como puede observarse en las Fig. 1-2, en el intervalo de velocidades de deformación estudiado, tanto para los componentes puros como las mezclas se obtienen representaciones lineales, lo que indica ausencia de influencia de la presión sobre la viscosidad. Resultados análogos fueron obtenidos por diversos autores trabajando con copoliésteres de ácido hidroxibenzoico y etilentereftalato (4-5).

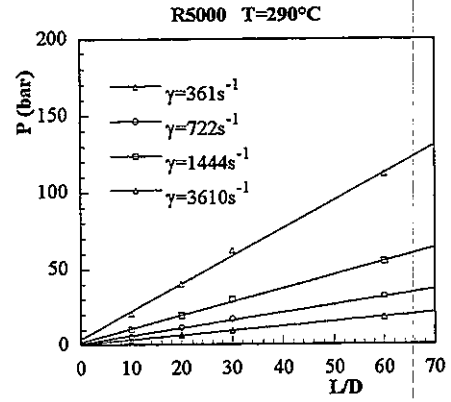
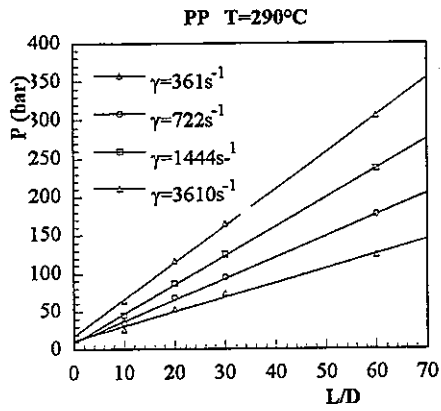


Fig.1 Representaciones de Bagley para los componentes puros tras tratamiento termomecánico.

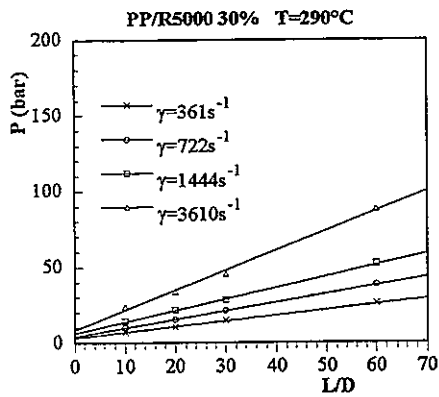
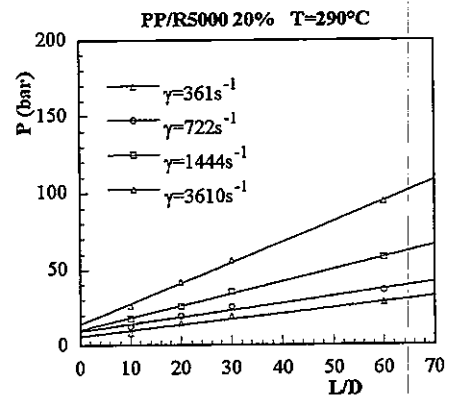
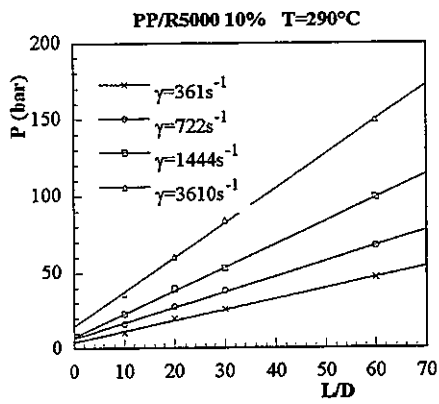


Fig 2 Representaciones de Bagley para las mezclas de composición 10,20 y 30% de Rodrun 5000

3.2 Efecto de la velocidad de deformación.

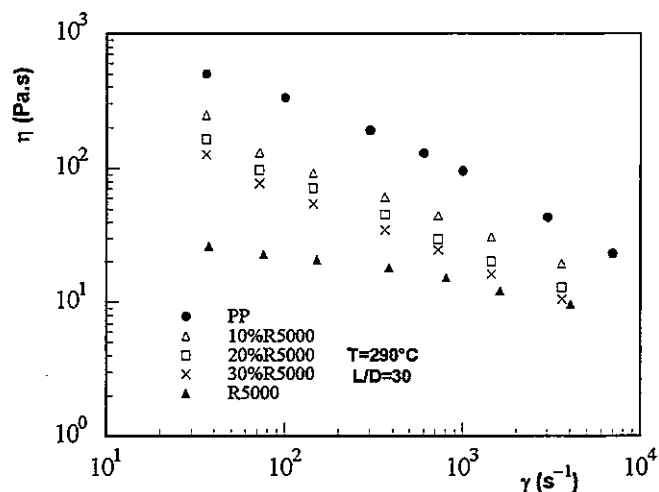


Fig.3 Curvas de flujo de los componentes puros tras tratamiento termomecánico y de las mezclas.

En la Fig. 3 se representa la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación para los componentes puros y las mezclas en estudio. En el intervalo de velocidades de deformación estudiado el polímero cristal líquido termotrópico en fase nemática presenta una viscosidad muy inferior a la del polipropileno presentando un comportamiento pseudoplástico menos acusado que el polipropileno.

Las mezclas de composición 10,20 y 30% en peso de polímero líquido cristalino presentan curvas de flujo intermedias respecto a los componentes puros. Además, se puede observar que cuanto mayor es la cantidad de polímero líquido cristalino en la mezcla más se aproxima la curva de flujo a la del polímero líquido cristalino.

3.3 Efecto de la composición.

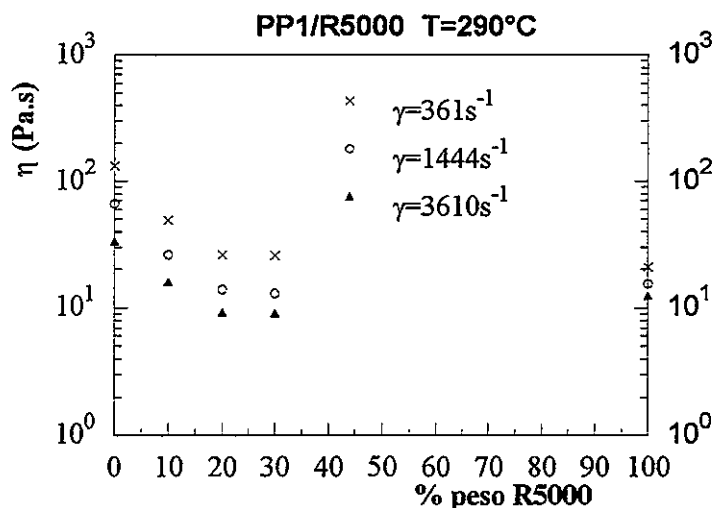


Fig.4 Representación de viscosidad-composición.

Como se puede observar en la Fig.4, es necesaria muy poca cantidad de polímero líquido cristalino (10-20%) para que se produzca un descenso acusado en la viscosidad, lo que corrobora la utilidad de estos polímeros para actuar como coadyudante de procesado.

En el intervalo de composiciones estudiado se obtienen valores de viscosidad inferiores a los predichos por la ley de aditividad. Esta desviación negativa de la viscosidad puede ser debida a la falta de adhesión entre las fases tal como se observa en la fotografía correspondiente a la superficie de fractura criogénica del extruido obtenida por SEM (Fig.5). En ella se observa claramente una fase dispersa en forma de gotas y algunas fibras correspondientes al polímero líquido cristalino embebido en una fase continua de polipropileno. Se observan además numerosos "cráteres" que ponen de evidencia la falta de adhesión entre ambas fases. Utracki (6) ha propuesto un modelo empírico que explica tanto las desviaciones positivas como negativas de las curvas viscosidad-composición en función de un factor de deslizamiento en la interfase; el cual toma un valor mayor cuando tenemos baja adhesión entre las fases dando como resultado desviaciones negativas de la curva viscosidad-composición.

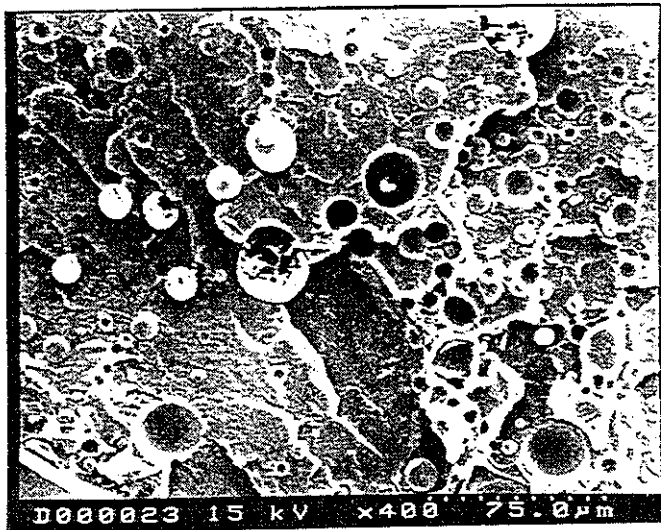


Fig.5 Fotografía obtenida en el SEM de la mezcla Rodrun5000/ polipropileno de composición 20/80.

4. CONCLUSIONES

- Se obtienen representaciones de Bagley lineales para todas las composiciones, indicativas de ausencia del efecto de la presión sobre la viscosidad.

-La adición de una pequeña cantidad de polímero líquido cristalino produce un descenso acusado en la viscosidad de la mezcla. Esta disminución de la viscosidad, a diferencia de otros sistemas en los que se explica por la formación de fibras, se interpreta por la baja adhesión entre ambas fases, tal y como se confirma examinando la morfología de las mezclas.

5.REFERENCIAS

- (1) M. Kozłowski, F. P. La Mantia. *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 969 (1997).
- (2) F. P. La Mantia, A. Valenza, P. L. Magagnini. *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1257 (1992).
- (3) M. Tormes, M. E. Muñoz, A. Santamaria. *Macromol. Rapid Commun.*, **18**, 591 (1997).
- (4) A. D. Gotsis, D. G. Baird. *J. Rheol.*, **29**, 539 (1985).
- (5) R. E. Jerman, D. G. Baird. *J. Rheol.*, **25**, 275 (1981).
- (6) L. A. Utracki, *J. Rheol.*, **35**, 1615 (1991).

Los autores agradecen la financiación de la Exma. Diputación Foral de Guipúzcoa y J.M. Lazcano la concesión de una beca predoctoral al Ministerio de Educación y Cultura.

VISCOELASTICIDAD EN SEMI-IPNs BASADAS EN MATRICES EPOXI Y PMMA

P. M. REMIRO*, M. FRANCO**, I. MONDRAGON**

* Dpto. de Ciencia y Tecnología de Polímeros. Facultad de Química. (UPV/EHU).
Pº Manuel de Lardizabal nº3. Apdo. 1072. 20080-DONOSTIA/SAN SEBASTIAN

**Dpto. de Ingeniería Química y Medio Ambiente. Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial. (UPV/EHU). Avda Felipe IV, 1 B. 20011-DONOSTIA/SAN SEBASTIAN

RESUMEN

Se ha estudiado el efecto del agente de curado de tipo amina en la reocinética de curado de una resina epoxi modificada con PMMA. Se han utilizado como agentes de curado una amina cicloalifática (3DCM) y otra aromática (DDM). El estudio reológico, realizado en un reómetro rotacional Haake, pone en evidencia el efecto de dilución del termoplástico, incrementado en el caso de la amina aromática por interacciones específicas entre componentes. Las diferencias de comportamiento quimiorreológico entre las dos aminas permiten generar morfologías diferenciadas que se analizan especialmente en el caso de mezclas con endurecedor aromático mediante medidas mecánico-dinámicas y microscopía electrónica de barrido.

RESUME

On a étudié l'effet du durcisseur dans la rhéocinétique de polymérisation d'une résine époxy modifiée avec du PMMA. Deux catalyseurs aminiques ont été utilisés: une amine cycloaliphatique (3DCM) et une autre aromatique (DDM). L'étude rhéologique, réalisée avec un rhéomètre Rotovisco (Haake), a mis en évidence l'effet de dilution du termoplastique, augmenté, dans le cas de l'amine aromatique, par des interactions spécifiques entre les composants. Les différences de comportement chimiorhéologique ont permis l'obtention de morphologies différentes qui ont été analysées, dans le cas des mélanges durcis avec le durcisseur aromatique, à l'aide de mesures dynamo-mécaniques et de la microscopie électronique à balayage.

1. INTRODUCCION

Debido a la inherente fragilidad de las resinas epoxi a causa de su alto nivel de reticulación, se suelen modificar habitualmente con diversos cauchos o termoplásticos con el fin de mejorar su tenacidad. Para conseguir esto es necesario que el modificador forme una segunda fase separada durante el curado de la resina. La microestructura del producto obtenido, de la cual dependen sus propiedades finales, estará gobernada por factores termodinámicos, que influyen en la miscibilidad del sistema, y por factores cinéticos, que afectan a la velocidad de polimerización y de separación de fases. Estos factores van a tener un notable efecto en la conducta viscoelástica del material tanto durante el curado como en el material final obtenido.

2. EXPERIMENTAL

La resina epoxi utilizada fue el DER 332, amablemente suministrada por Dow Chemical. Se trata del diglicidil éter de bisphenol-A, DGEBA, con un peso equivalente en epoxi de 174.3 g/eq. Como agentes de curado se emplearon dos aminas distintas: una alifática, el 4,4'-diamino-3,3'-dimetil dicitclohexil metano (3DCM), fabricada por BASF con el nombre de Laromin C260, y otra aromática, el 4,4'-diamino difenil metano (DDM), suministrada amablemente por Ciba-Geigy con el nombre comercial HT972. El poli(metacrilato de metilo) (PMMA) utilizado como modificador fue el Altuglas GR 9E, de Elf Atochem ($M_n = 58.000$ g/mol). Se prepararon mezclas estequiométricas epoxi/amina con varios porcentajes de modificador hasta el 15% en peso.

El curado, consistente en tres etapas, se llevó a cabo en una estufa en las siguientes condiciones: 80°C durante 150 min, 140°C durante 90 min y un post-curado a 200°C durante 120 min. El estudio reológico se realizó en un Rotovisco Haake RV-320 con un cabezal M5-Osc, que corresponde a un sistema de medición Searle por cilindros coaxiales. El análisis mecánico-dinámico fue llevado a cabo en un DMTA de Rheometrics utilizando la geometría de flexión a tres puntos (*single cantilever*).

Las cinéticas de curado se estudiaron, a la temperatura deseada, por medio de un espectrofotómetro infrarrojo con transformada de Fourier, FTIR, modelo 16PC de Perkin Elmer. La muestra se depositó sobre una pastilla de K Br. Por último, la microestructura de las muestras obtenidas se observó en un microscopio electrónico de barrido Hitachi S-2300, con un voltaje de aceleración de 15 kV.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

En la Fig. 1 se representa la variación de la viscosidad con el tiempo a 80°C para los sistemas DGEBA/DDM 1/1 y DGEBA/DDM/PMMA 1/1/15%. Como puede verse, a lo largo de todo el proceso de curado la curva de viscosidad para el sistema modificado va considerablemente retrasada respecto a la del sistema puro. En el caso del sistema curado con 3DCM el retraso que se observó era mucho menor que el producido con el DDM.

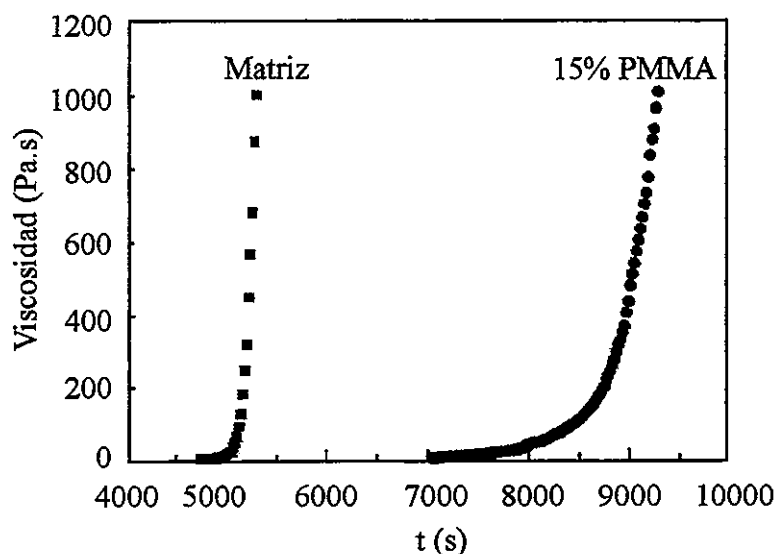


Figura 1.- Variación de la viscosidad con el tiempo de curado a 80°C para el sistema DGEBA/DDM 1/1 y DGEBA/DDM/PMMA 1/1/15%.

Con el fin de comprobar el efecto del modificador en la cinética de curado, en la Fig. 2 se muestra la evolución de la conversión de los grupos epoxi con el tiempo de curado a 80°C para el sistema DGEBA/DDM puro y modificado con un 5 y un 15% de PMMA. Las cinéticas se determinaron mediante la espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier. Para medir la desaparición de los grupos epoxi se siguió la evolución de la absorción a 915 cm⁻¹, que aunque está ligeramente perturbada por absorciones de pequeña intensidad del DDM y del PMMA que se producen en esta región, la interferencia es mucho menor que la que se observa en la banda de 970 cm⁻¹ y permite, al menos, evaluar de forma aproximada el avance de la reacción. En la Fig. 2 se ha representado la desaparición de grupos epoxi hasta una conversión del 60%, que corresponde al punto teórico de gelificación, ya que a partir de esa conversión crítica, tal y como demuestran Mijovic y Andjelic (1), empieza a emerger un pico centrado en 905 cm⁻¹ que interfiere con el pico de referencia y lleva a una incorrecta evaluación de la evolución de grupos epoxi en etapas avanzadas del curado.

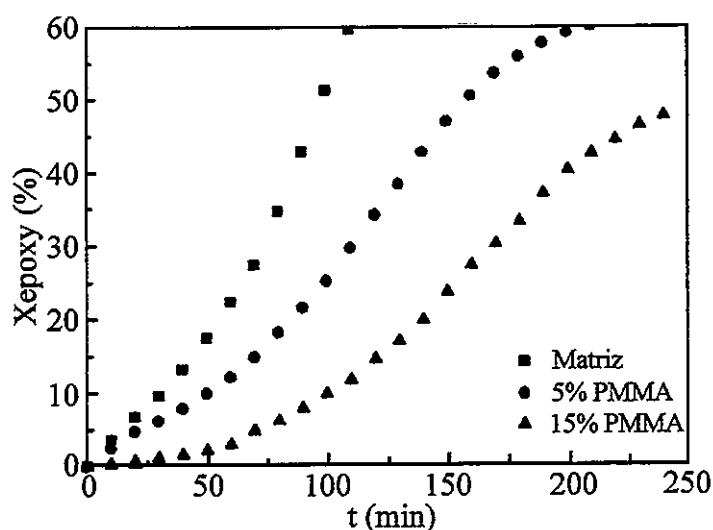


Figura 2.- Conversión del grupo epoxi con el tiempo de curado a 80°C para el sistema DGEBA/DDM 1/1 y DGEBA/DDM/PMMA 1/1/15%.

Como se observa en la Fig. 2, la adición de PMMA al sistema DGEBA/DDM trae consigo un importante retraso cinético tanto más elevado cuanto mayor es el contenido en PMMA. Así, para el sistema modificado con un 15% en peso de PMMA, al cabo de 240 min de curado isoterma a 80°C sólo se alcanza una conversión del 48% y por la tendencia que sigue la curva de conversión, no parece que se pueda llegar a la conversión de gelificación con mayores tiempos de curado. Este hecho se debería a la vitrificación del sistema, debido a que la T_g de la mezcla reactiva, mayor en las mezcla modificadas que en el sistema puro debido a la contribución del PMMA, alcanza el valor de la temperatura de curado isoterma. Por el contrario, las mezclas curadas con 3DCM además de apenas presentar retraso en la cinética de curado mostraban separación de fases a 80°C, incluso con bajos contenidos de PMMA, del 5%.

El retraso que se produce en la cinética de curado generalmente se suelen atribuir al efecto de dilución del modificador sobre la velocidad de reacción entre la resina y el endurecedor (2,3). Sin embargo, se necesitan otros factores para poder explicar los distintos retrasos producidos por las dos aminas estudiadas. Por eso se investigaron las posibles diferencias en las interacciones de cada una de las aminas con el DGEBA y el PMMA. Como se muestra en la Fig. 3, el DDM claramente interacciona con el PMMA como lo indica el desplazamiento a frecuencias mayores de los picos correspondientes a la absorción del grupo -NH₂ en la mezcla

DDM/PMMA en la región $3800-3000\text{ cm}^{-1}$. El desplazamiento es mucho mayor que el observado en la mezcla con la amina cicloalifática. Este resultado indica que las fuerzas atractivas entre el PMMA y el DDM son relativamente fuertes, mayores que entre el PMMA y el 3DCM, ya que el desplazamiento de las bandas de vibración de tensión de los grupos amina primaria en el DDM debidas a la desaparición de asociaciones propias del endurecedor para formar nuevas asociaciones con el PMMA podría corresponder a esas fuerzas atractivas (2).

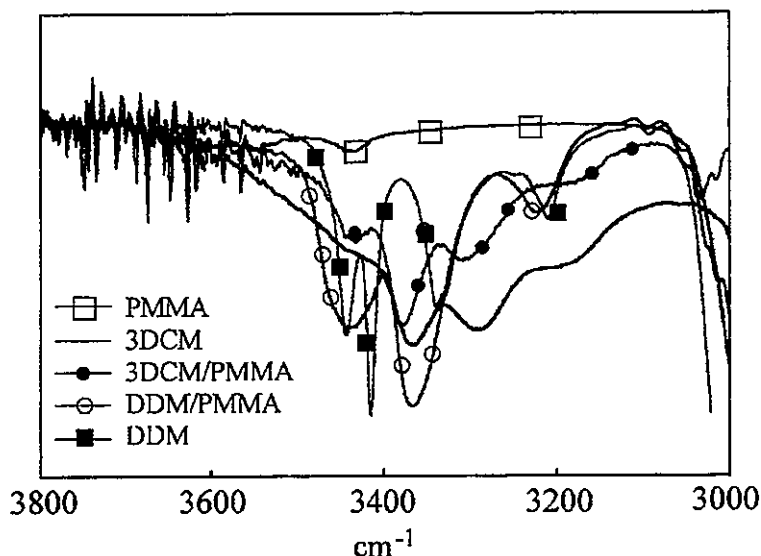


Figura 3.- Espectros IR de las mezclas 3DCM/PMMA y DDM/PMMA a temperatura ambiente.

El diferente comportamiento reocinético de las mezclas curadas con la amina cicloalifática y aromática da lugar a diferencias en el comportamiento de fases en los dos sistemas. De este modo, todas las mezclas curadas con 3DCM se separaban en fases ya durante el periodo de curado a 80°C , por el contrario, las mezclas con DDM, tras el curado a 80°C permanecían homogéneas y sólo se producía la separación de fases durante la etapa de curado a 140°C en aquellas mezclas que contenían más de un 5% de PMMA.

Estas diferencias se ponen en evidencia en los espectros mecánico-dinámicos registrados a 10 Hz de las muestras completamente curadas, mostrados en las Figs. 4 y 5. En el sistema puro DGEBA/3DCM (Fig. 4) pueden observarse tres relajaciones en orden decreciente de temperatura. La primera relajación, que aparece a 184°C , corresponde a la relajación α , asociada con la transición vítreo-caucho; entre 50 y 90°C se observa una pequeña relajación ω que parece ser debida a movimientos locales en regiones altamente entrecruzadas de la matriz (4,5); por último, por debajo de 0°C se produce la relajación β , que actualmente se atribuye a procesos de movimiento altamente cooperativos de los grupos glicidiléter de la resina epoxi curada (5,6). En el sistema DGEBA/3DCM/PMMA modificado con un 5 y un 15% de PMMA se observa además otra transición centrada en unos 100°C que corresponde a la relajación α de una fase rica en PMMA que se superpone parcialmente con la transición ω de la matriz epoxi. La aparición de esta segunda fase está de acuerdo con la opacidad que presentan todas las mezclas curadas con la amina cicloalifática modificadas con PMMA. Por otra parte puede observarse como la adición de hasta un 15% de PMMA no varía la altura del pico α de la fase rica en epoxi, lo que indica que las mezclas modificadas presentan una densidad de entrecruzamiento similar a la del sistema puro completamente curado.

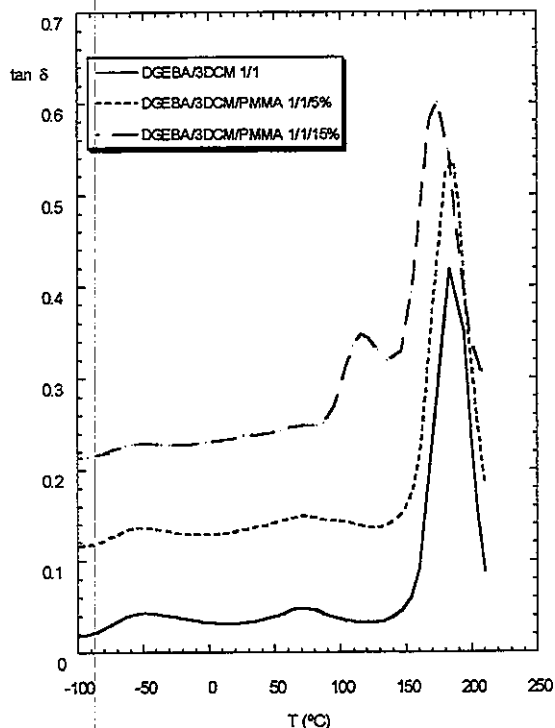


Figura 4.- Variación de la $\tan \delta$ con la temperatura para el sistema DGEBA/3DCM con distintos porcentajes de PMMA.

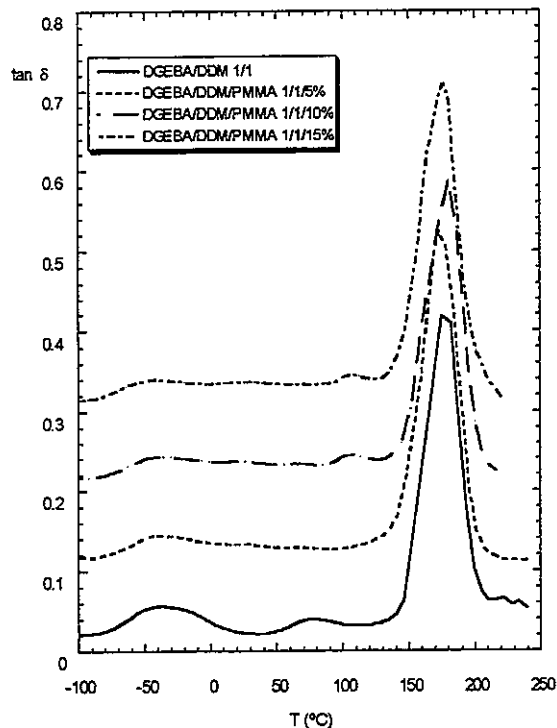


Figura 5.- Variación de la $\tan \delta$ con la temperatura para el sistema DGEBA/DDM con distintos porcentajes de PMMA.

Con respecto a las mezclas curadas con la amina aromática (Fig. 5), en el sistema modificado se observan, de forma análoga al sistema DGEBA/3DCM, tres relajaciones mecánicas, α , ω y β a 166, 70 y -62°C respectivamente. Además, a partir de porcentajes de PMMA iguales o superiores al 10% se puede observar la aparición de la transición asociada con la relajación α de una fase rica en PMMA. Sin embargo, las mezclas curadas modificadas con menos de un 10% de PMMA son transparentes y en ellas no se observa la relajación α en la región de la transición vítrea del PMMA. Este comportamiento sugiere la aparente miscibilidad entre el epoxi y el PMMA a esos porcentajes. Al igual que ocurría en el sistema DGEBA/3DCM/PMMA, la adición de PMMA a la mezcla DGEBA/DDM no cambia ni la forma ni la altura del pico α correspondiente a la fase rica en epoxi, por lo que la densidad de entrecruzamiento de la matriz es similar a la del sistema puro. Sin embargo, la adición de PMMA desplaza ligeramente la posición del pico α de la fase epoxi hacia temperaturas inferiores. Este efecto puede estar conectado con variaciones durante el curado de la relación entre la velocidad de polimerización (menor a mayores contenidos de PMMA) y la velocidad de separación de fases.

Las diferencias de comportamiento quimiorreológico entre las dos aminas dan lugar a morfologías diferenciadas (Fig. 6). Así mientras el sistema curado con 3DCM da lugar a una segunda fase claramente diferenciada, en el sistema curado con DDM no se observa la presencia de segunda fase a porcentajes inferiores al 10%, e incluso con contenidos de PMMA del 15%, la segunda fase aparece de tamaño notablemente inferior que cuando se empleó el 3DCM como agente de curado.

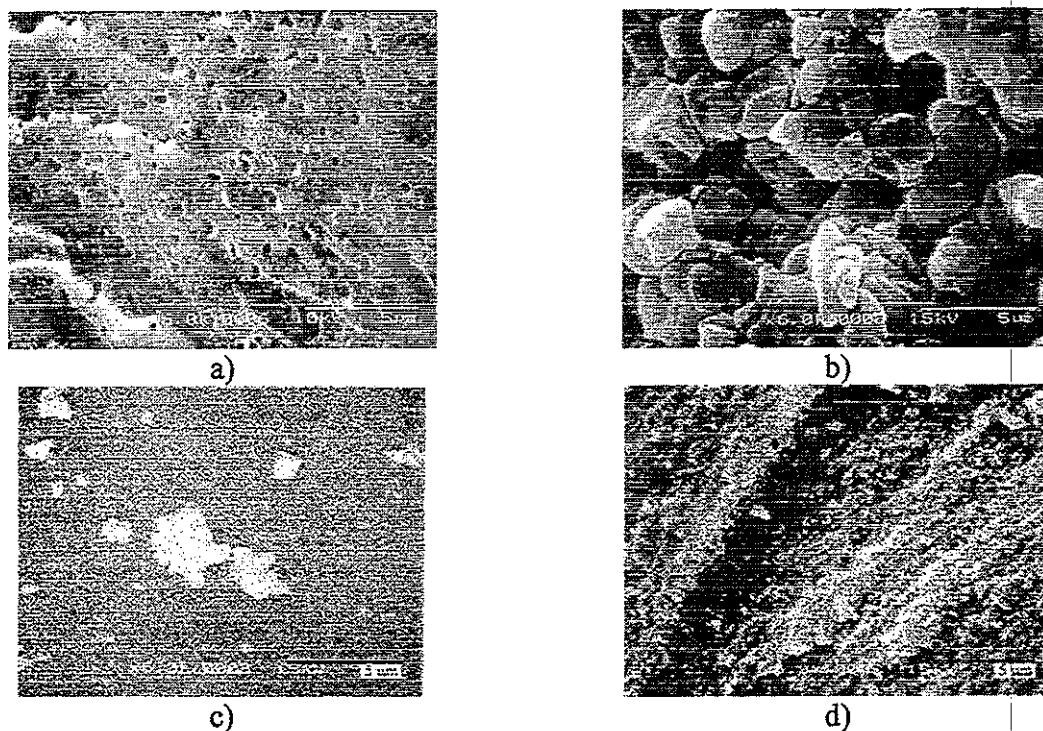


Figura 6.- Micrografías obtenidas por SEM de muestras curadas. a) DGEBA/3DCM/PMMA 1/1/5%, b) DGEBA/3DCM/PMMA 1/1/15%, c) DGEBA/DDM/PMMA 1/1/5%, d) DGEBA/DDM/PMMA 1/1/15%.

4. CONCLUSIONES

Las mezclas DGEBA/3DCM/PMMA se separan en fases durante el proceso de curado a 80°C antes de que tenga lugar la gelificación y la vitrificación; por el contrario, las mezclas DGEBA/DDM/PMMA sólo las hacen para contenidos de PMMA superiores al 5% durante la segunda etapa de curado a 140°C. El modificador PMMA retrasa la cinética de curado del sistema epoxi/amina. Este retraso es debido, en el caso del curado con la amina cicloalifática a un efecto de dilución del PMMA, que en el caso de la amina aromática se ve incrementado por las fuertes interacciones existentes entre la amina y el PMMA.

5. REFERENCIAS

- [1] J. Mijovic, S. Andjelic, *Macromolecules*, **26**, 2787 (1995).
- [2] C. M. Gómez, C. B. Bucknall, *Polymer*, **34**, 2111 (1993).
- [3] M. Akay, J. G. Grancknell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 663 (1994).
- [4] T. Sususa, A. Udagawa, *Polymer*, **32**, 402 (1991).
- [5] G. Sanz, J. Garmendia, M. A. Andrés, I. Mondragon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 75 (1995).
- [6] S. Cukierman, J. L. Halary, I. Monnerie, *Polym. Eng. Sci.*, **31**, 1476 (1991).

CRITERIOS REOLOGICOS PARA EL ESTUDIO DE LA HOMOGENEIDAD EN SISTEMAS POLIMERICOS BIFASICOS

A. ZARRAGA, M.E. MUÑOZ, *J.J. PEÑA, A. SANTAMARIA.

Departamento de Ciencia y Tecnología de Polímeros. * Departamento de Física de Materiales.
Facultad de Química, UPV/EHU. Apdo 1072. 20080 San Sebastián.

RESUMEN

Este trabajo se centra en la comparación de dos criterios reológicos para el estudio de la homogeneidad en mezclas poliméricas, el de Han y colaboradores (G' vs G'') y el de Mavridis y Shroff (δ vs $\log G^*$). Se han aplicado dichos criterios a tres sistemas poliméricos bifásicos de polietileno con un segundo componente: polietileno/policloruro de vinilo, polietileno/polietileno clorado y polietileno/carga no polimérica. Para ello se han llevado a cabo medidas dinámicas en estado fundido en la zona de viscoelasticidad lineal.

RÉSUMÉ

Le sujet de ce travail c'est la comparaison de deux critères rhéologiques pour l'analyse de l'homogénéité des mélanges a base de polymères: le critère de Han et collaborateurs (G' vs G'') et celui de Mavridis et Shroff. On a appliqué ces critères a trois systèmes biphasiques a base de polyéthylène avec un deuxième composant: polyéthylène/PVC, polyéthylène/polyéthylène chloré et polyéthylène/charge. Pour cela on a fait des essais dynamiques a l'état fondu dans le domaine de la viscoelasticité lineaire.

I. INTRODUCCION

Dentro de la producción de plásticos, destacan las aleaciones y mezclas poliméricas, las cuales han alcanzado un considerable interés dada su importancia tecnológica y su gran aplicación en el terreno industrial. El interés en estos sistemas multicomponentes o mezclas de polímeros reside en el deseo de obtener nuevos productos con bajo costo y propiedades nuevas y atractivas para aplicaciones comerciales que puedan hacerles competitivos frente a los materiales puros.

Dentro del desarrollo de las mezclas poliméricas ha cobrado gran interés el estudio de la miscibilidad/homogeneidad de los polímeros, ya que ésta determina las propiedades finales de la mezcla. Así, se han utilizado diversas técnicas experimentales para el estudio de la homogeneidad en estado sólido, como el análisis dinámico mecánico, la microscopia electrónica, la resonancia magnética nuclear de C-13,

Sin embargo, desde el punto de vista del procesamiento de polímeros, es interesante estudiar el comportamiento de sistemas complejos en estado fundido. Así, existen distintos criterios para estudiar lo que se ha venido denominando "homogeneidad termoreológica". Representaciones del módulo de almacenamiento, $G'(\omega)$, frente al módulo de pérdidas, $G''(\omega)$, han sido

propuestas por Han y colaboradores¹⁻⁴ como criterio reológico que permite estudiar la existencia de separación de fases y, por tanto, la compatibilidad-incompatibilidad en mezclas de polímeros. Este método se basa en datos que muestran que representaciones doble logarítmicas de G' y G'' para mezclas compatibles en estado fundido dan lugar a correlaciones virtualmente independientes de la temperatura y la composición, mientras que para el caso de mezclas incompatibles, las representaciones $\log G'$ vs $\log G''$ exhiben independencia respecto a la temperatura, pero muestran una fuerte dependencia respecto a la composición de la mezcla. Más recientemente, Mavridis y Shroff⁵⁻⁶ han propuesto la representación del ángulo de desfase δ o de la tangente de pérdidas, $\tan \delta = G''/G'$, frente al logaritmo del módulo complejo, G^* , como parte del estudio del efecto de la temperatura en las funciones viscoelásticas. Mediante dichas representaciones se puede estudiar tanto el efecto de la temperatura como de la composición de la mezcla en las funciones viscoelásticas.

II. MATERIALES. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.

Los polímeros utilizados han sido los siguientes: **(1)** Un polietileno (PE) de alta densidad fabricado comercialmente por Repsol (PE-6006L). Los parámetros moleculares obtenidos a través de la técnica de GPC (Cromatografía de Permeabilidad de Gel) son el peso molecular promedio en peso, $M_w=171500$, y la polidispersidad, $M_w/M_n=7.70$. **(2)** Un homopolímero de vinil cloruro (PVC) sintetizado en suspensión por la empresa Aiscondel S.A. y comercializado con el nombre de Etinox 650 (E650). Posee un valor de la constante de Fikentscher $K=70$, la cual es un indicativo del peso molecular del polímero. La caracterización de la muestra desde el punto de vista de peso molecular por GPC nos da: peso molecular promedio en peso, $M_w=83166$, peso molecular promedio en número, $M_n=34789$, índice de polidispersidad, $M_w/M_n=2.39$. **(3)** Un polietileno clorado comercial (CPE) de Aldrich con un 40% en peso de cloro distribuido al azar a lo largo de la cadena. **(4)** Asimismo, se ha elegido como material inerte no polimérico una carga, carbonato cálcico (CaCO_3), con partículas de forma elíptica no muy regular, de diámetro aproximado 2-8 μm .

Se han realizado mezclas de polietileno con un segundo componente: con policloruro de vinilo (PE/PVC) con proporciones en peso 100/0, 80/20, 60/40, 50/50, 25/75 y 0/100; con polietileno clorado (PE/CPE) con proporciones en peso 100/0, 80/20, 60/40, 50/50 y 0/100; y con carga (PE/carga) con proporciones en peso 100/0, 80/20, 60/40 y 50/50.

Para la realización de las mezclas, tras un mezclado previo en polvo de las cantidades pertinentes de cada componente en un molino de aspas durante 1 minuto, se lleva a cabo el mezclado en fundido en el inyector-mezclador Minimax-molder CS-183MMX, en las condiciones de mezclado óptimas en cuanto a tiempo, velocidad de giro del pistón y temperatura ($t=8$ min., $v=122$ rpm, $T=170^\circ\text{C}$). Los materiales puros han recibido el mismo tratamiento termomecánico que las mezclas.

Con los materiales así obtenidos se han llevado a cabo medidas dinámicas en estado fundido en un viscoelastómetro de torsión CARRI-MED CSL-100, en el rango de temperaturas 150°C - 190°C y un rango de frecuencias 0.01-10Hz, trabajándose en todos los casos en la zona de viscoelasticidad lineal.

III. RESULTADOS

* Efecto de la temperatura

El comportamiento reológico de los polímeros depende fuertemente de la temperatura, por lo que resulta interesante estudiar cómo se manifiesta dicha dependencia en ambos criterios.

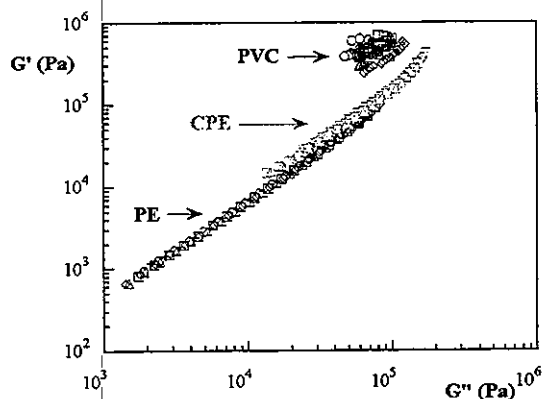


Fig. 1 G' vs G'' para los materiales indicados a las temperaturas (∇) $T=140^\circ\text{C}$, (\circ) $T=150^\circ\text{C}$, (\square) $T=160^\circ\text{C}$, (Δ) $T=170^\circ\text{C}$, (\diamond) $T=180^\circ\text{C}$, ($+$) $T=190^\circ\text{C}$.

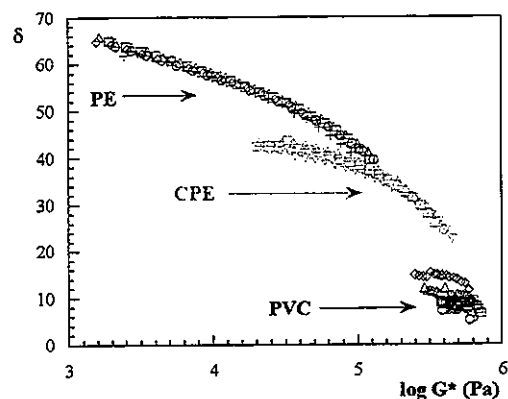


Fig. 2 δ vs $\log G^*$ para los materiales indicados a las temperaturas (∇) $T=140^\circ\text{C}$, (\circ) $T=150^\circ\text{C}$, (\square) $T=160^\circ\text{C}$, (Δ) $T=170^\circ\text{C}$, (\diamond) $T=180^\circ\text{C}$, ($+$) $T=190^\circ\text{C}$.

Se observa que tanto en las representaciones de Han y Chuang (Fig. 1) como en las de Mavridis y Shroff (Fig. 2) se pone de manifiesto que el PE y el CPE son materiales termoreológicamente simples, ya que dan lugar a correlaciones independientes de la temperatura; por lo tanto, no necesitamos aplicar un factor de deslizamiento para obtener representaciones reducidas independientes de la temperatura. Asimismo, y también con ambos criterios, se manifiesta la complejidad del PVC que da lugar a correlaciones dependientes de la temperatura. Esta dependencia con la temperatura indica un cambio significativo en el comportamiento molecular y en la morfología del PVC a través del rango de temperaturas estudiado, previsiblemente debido a la presencia de microcristales (secuencias sindiotácticas cortas en la cadena polimérica) que funden gradualmente en un amplio rango de temperaturas, 120°C - 210°C ⁷. La fusión de los microcristales tiene un efecto importante en la respuesta dinámico-reológica y, por tanto, en las representaciones estudiadas⁸.

Las figuras 3 y 4 muestran la representación de ambos criterios para las mezclas PE/PVC, PE/CPE y PE/carga, todas ellas de composición en peso 50/50.

El PE, mucho menos viscoso que el PVC y la carga, actúa como envolvente dando lugar a una estructura de dominios en la que el PE constituye la fase continua y tanto el PVC como la carga forman la fase dispersa.

Se observa que, según las representaciones doble logarítmicas del módulo de almacenamiento y el de pérdidas, aparentemente no hay diferencia entre añadir al PE un 50% de PVC (material termoreológicamente complejo), de CPE (material termoreológicamente simple) o de carga (CaCO_3), ya que en todos los casos obtenemos el mismo resultado, sistemas termoreológicamente homogéneos. Por tanto, de acuerdo con el criterio de Han y Chuang los tres sistemas resultarían indistinguibles. Sin embargo, el criterio de Mavridis y Shroff sí pone de manifiesto la complejidad con la temperatura del PVC, dando lugar a representaciones del ángulo de desfase frente al logaritmo del módulo complejo dependientes de la temperatura para la mezcla PE/PVC 50/50.

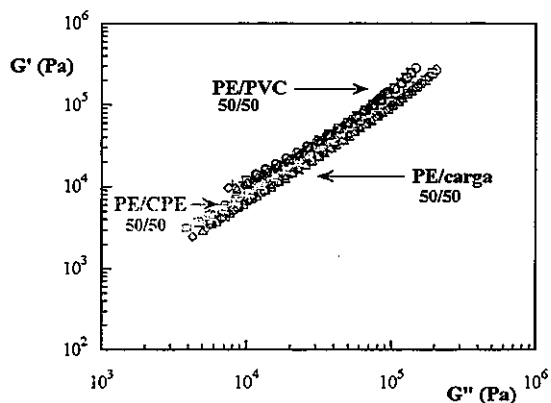


Fig. 3 G' vs G'' para los materiales indicados a las temperaturas (∇) $T=140^\circ\text{C}$, (\circ) $T=150^\circ\text{C}$, (\square) $T=160^\circ\text{C}$, (Δ) $T=170^\circ\text{C}$, (\diamond) $T=180^\circ\text{C}$, ($+$) $T=190^\circ\text{C}$.

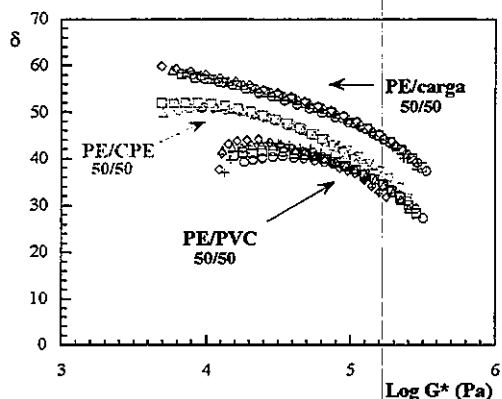


Fig. 4 δ vs $\log G^*$ para los materiales indicados a las temperaturas (∇) $T=140^\circ\text{C}$, (\circ) $T=150^\circ\text{C}$, (\square) $T=160^\circ\text{C}$, (Δ) $T=170^\circ\text{C}$, (\diamond) $T=180^\circ\text{C}$, ($+$) $T=190^\circ\text{C}$.

Por lo tanto, la acción envolvente del PE enmascara la inhomogeneidad con la temperatura del PVC en representaciones G' vs G'' , si bien las representaciones δ vs $\log G^*$ ponen de manifiesto dicha inhomogeneidad.

Los sistemas PE/CPE y PE/carga resultan indistinguibles por ambos criterios en función de la temperatura.

* Efecto de la composición.

La respuesta reológica de una mezcla incompatible depende, entre otras cosas, de la morfología de la mezcla en estado fundido, la cual depende de las propiedades reológicas de los componentes, del método de preparación y de la composición. Por lo tanto, se espera una gran dependencia de las funciones viscoelásticas con la composición de la mezcla.

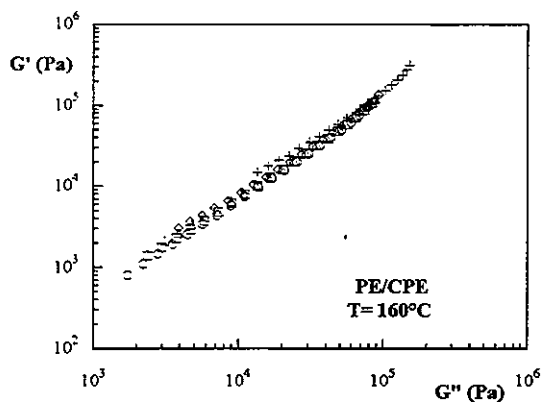


Fig. 5 G' vs G'' a $T=160^\circ\text{C}$ para la mezcla PE/CPE de composición en peso: (\circ) 100/0, (\square) 80/20, (Δ) 60/40, (\diamond) 50/50 y ($+$) 0/100.

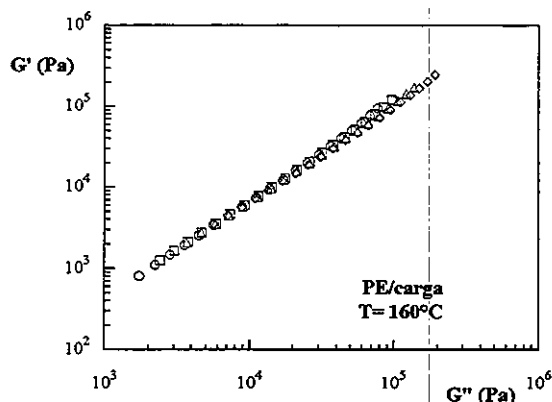


Fig. 6 G' vs G'' a $T=160^\circ\text{C}$ para la mezcla PE/carga de composición en peso: (\circ) 100/0, (\square) 80/20, (Δ) 60/40, (\diamond) 50/50.

En las figuras 5 y 6 se encuentra representado el criterio de Han y Chuang para todas las composiciones de la mezcla PE/CPE y PE/carga a la temperatura intermedia de $T=160^\circ\text{C}$. Dichas representaciones dan lugar a correlaciones independientes de la composición, es decir,

la cantidad de energía almacenada (G') respecto a la cantidad de energía disipada (G'') por las moléculas durante la deformación de cizalla es independiente de la composición de la mezcla. En principio, este resultado nos indicaría, según Han y Chuang, que estamos ante mezclas compatibles y, por tanto, de una única fase, si bien nuestras mezclas forman una morfología con una fase continua y dominios dispersos.

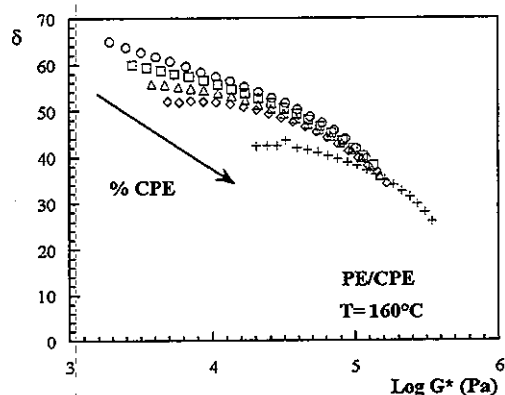


Fig. 7 δ vs $\log G^*$ a $T=160^\circ\text{C}$ para la mezcla PE/CPE de composición en peso: (○) 100/0, (□) 80/20, (△) 60/40, (◇) 50/50 y (+) 0/100.

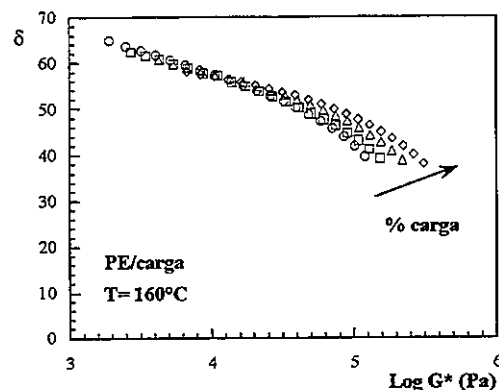


Fig. 8 δ vs $\log G^*$ a $T=160^\circ\text{C}$ para la mezcla PE/carga de composición en peso: (○) 100/0, (□) 80/20, (△) 60/40, (◇) 50/50.

El criterio de Mavridis y Shroff (Fig.7 y fig. 8) sí es capaz de detectar la presencia de fases, dando lugar a representaciones dependientes de la composición que nos indican que estamos ante dos sistemas termoreológicamente inhomogeneos. En el sistema PE/CPE se distingue la presencia de CPE cuando se analiza la zona de bajas frecuencias (valores bajos del ángulo de desfase), que es la zona donde se manifiesta el carácter viscoso. Sin embargo, la presencia de carga afecta al comportamiento elástico de la mezcla manifestándose, por lo tanto, a altas frecuencias (valores altos del ángulo de desfase).

IV. CONCLUSIONES

1. Tanto el criterio de Han y Chuang como el de Mavridis y Shroff son capaces de manifestar la complejidad con la temperatura del PVC puro.
2. El criterio de Mavridis y Shroff manifiesta la complejidad con la temperatura del PVC formando parte de la mezcla PE/PVC 50/50, cosa que no ocurre con el criterio de Han y Chuang.
3. El criterio de Han y Chuang no es capaz de detectar la presencia de CPE ni de carga en las respectivas mezclas PE/CPE y PE/carga.
4. El criterio de Mavridis y Shroff es capaz de detectar y diferenciar la presencia de CPE (material polimérico) y de carga (material inerte) en las mezclas PE/CPE y PE/carga respectivamente, manifestándose en el primer caso a bajas frecuencias o zona de comportamiento viscoso y en el segundo caso a altas frecuencias o zona de comportamiento elástico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación del CICYT (MAT96-0477). A.Z. agradece al Gobierno Vasco la concesión de una beca predoctoral.

V. REFERENCIAS

- (1) H.Chuang, C.D.Han. (1984) "Rheological behavior of polymer blends." *J. Appl. Polym. Sci.*, 29: 2205-2229.
- (2) C.D.Han, H.Chuang. (1985) "Criteria for rheological compatibility of polymer blends." *J. Appl. Polym. Sci.*, 30: 4431-4454.
- (3) C.D.Han, M.Jhon. (1986) "Correlations of the first normal stress difference with shear stress and of the storage modulus with loss modulus for homopolymers." *J. Appl. Polym. Sci.* 32: 3809-3840.
- (4) C.D.Han, J.Kim. (1987) "Rheological technique for determining the order-disorder transition of block copolymers." *J. Appl. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 25:1741-1764.
- (5) H.Mavridis, R.N.Shroff. (1992) "Temperature dependence of polyolefin melt rheology." *Polym. Eng. Sci.*, 32: 1778-1791.
- (6) M.Gurp, J.Palmen. (1998) "Time-temperature superposition for polymeric blends" *Rheology Bulletin*, 67: 5-8.
- (7) D.E.Witenhafer. (1970) "Infrared studies of crystallinity in poly (vinyl chloride)." *J. Macromol. Sci. -Phys.*, 4: 915-930.
- (8) S.Y.Kwak, N.Nakajima, B.C.Kim. (1992) "Viscoelastic characterization of model PVC blends by dynamic shear measurement at small deformation." *J. Korean Fiber Society*. 29: 29-33.

RHEOLOGICAL CHARACTERISATION OF COMPLEX FLUIDS BY MEANS OF RELAXATION AND RETARDATION SPECTRA

J.M. Madiedo and C. Gallegos

Departamento de Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. 21819 La Rábida, Huelva (Spain).

RESUMEN

Las funciones viscoelásticas lineales se relacionan con el espectro de relajación o el de retardación mediante integrales de Fredholm de primera especie. Dado que el espectro no puede obtenerse directamente mediante experimentación, su determinación requiere invertir dichas ecuaciones. Sin embargo, la resolución de las integrales de Fredholm de primera especie plantea grandes problemas: incluso pequeñas oscilaciones en las funciones viscoelásticas dan lugar a grandes oscilaciones en el espectro y la solución se vuelve inestable e incluso a veces carente de sentido físico. Estas dificultades han dado lugar al desarrollo de numerosos métodos aproximados que permiten una estimación del espectro. Algunas de estas técnicas de cálculo se exponen en este trabajo, aplicándose algunas de ellas a la caracterización de una emulsión compleja de aceite en agua.

ABSTRACT

Linear viscoelasticity functions are related to the relaxation or to the retardation spectrum by means of Fredholm integral equations. As these spectra cannot be obtained directly from experimentation, its determination makes necessary to invert these equations. However, it is a well-known fact that the resolution of these equations is an ill-posed problem: even small oscillations in the values of the rheological functions give rise to strong oscillations in the spectra, and the solution becomes unstable and, in some cases, even without physical sense. For that reason, many approximation methods have been developed to estimate the spectrum. Some of these techniques are reviewed in this work, together with an application to the characterisation of a complex oil-in-water emulsion.

1. INTRODUCTION

When deformations and stresses acting on a material are small enough so that its rheological response does not depend on the value of the imposed deformation or stress, the material response is said to be within the linear viscoelasticity range. Within this range, the rheological behaviour of the material may be characterised by means of different linear viscoelasticity functions. The knowledge of these functions provides information related to the structure of the material.

Linear viscoelasticity functions are related to the relaxation or the retardation spectrum by means of Fredholm integrals (1,2,3). Thus, for instance, the following relationships hold for the dynamic moduli (G' and G''), the relaxation modulus (G), the creep compliance (J) and the dynamic compliances (J' and J''):

$$G'(\omega) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln(\lambda)) \quad (1) \quad G''(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} d(\ln(\lambda)) \quad (2)$$

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{\infty} H(\lambda) e^{-t/\lambda} d(\ln(\lambda)) \quad (3) \quad J(t) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) (1 - e^{-t/\tau}) d(\ln(\tau)) + \frac{t}{\eta_0} \quad (4)$$

$$J'(\omega) = J_g + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau)) \quad (5) \quad J''(\omega) = \frac{1}{\omega \eta_0} + \int_{-\infty}^{\infty} L(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln(\tau)) \quad (6)$$

As the spectra cannot be directly obtained from experimentation, the problem that generally arises is the calculation of these spectra from the experimental data of a linear viscoelasticity function. This, of course, implies inverting the corresponding integral equation. However, it is a well-known fact that the resolution of these equations is an ill-posed problem, as small changes in the rheological functions give rise to strong oscillations in the spectrum. So, the solution becomes unstable and in most cases has no physical sense. For that reason, many approximation methods have been developed to perform such calculations (2, 3). Some calculation techniques are reviewed in this work.

2 CALCULATION METHODS

2.1 Calculation of relaxation and retardation spectra from $G(t)$ and $J(t)$.

Transform inversion methods.

Equations (3) and (4) may be inverted to obtain an approximation to the relaxation and the retardation spectrum respectively, by means of a process of logarithmic differentiation of infinite order. However, for practical applications it is necessary to obtain approximations of finite order n , n being the order of the logarithmic derivative used. In this way, we have the following relationships:

$$H_n(\lambda) = \frac{(-1)^n}{(n-1)!} \frac{d^n}{d \ln^n t} G(t) \Big|_{t=n\lambda} \quad (7) \quad L_n(\tau) = -\frac{(-1)^n}{(n-1)!} \frac{d^n}{d \ln^n t} (J(t) - t/\eta_0) \Big|_{t=n\tau} \quad (8)$$

If the spectra are calculated from experimental data, the limit value for n is not arbitrary. Thus, in most cases data noise allows to use the third derivative at most.

The method of Ferry and Williams.

This method assumes that the relaxation and the retardation spectrum can be represented by means of a power law expression:

$$H(\lambda) = H_0 \left(\lambda / \lambda_0 \right)^{-m} \quad (9) \quad L(\tau) = L_0 \left(\tau / \tau_0 \right)^m \quad (10)$$

where H_0 , L_0 and m are constants. By substituting (9) and (10) into (7) and (8) respectively and considering a first order approximation, this method yields:

$$H_{WF}(\lambda) = \frac{H_1(\lambda)}{\Gamma(m+1)} \quad (11) \quad L_{WF}(\tau) = \frac{L_1(\tau)}{\Gamma(1-m)} \quad (12)$$

2.2 Calculation of relaxation and retardation spectra from harmonic responses.

Transform inversion methods.

An approximation of first order yields the following equations for the relaxation and the retardation spectrum from the storage modulus and the storage compliance:

$$H'_1(\lambda) = \frac{dG'(\omega)}{d \ln \omega} \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (13) \quad L'_1(\tau) = -\frac{dJ'(\omega)}{d \ln(\omega)} \Big|_{\omega=1/\tau} \quad (14)$$

If the calculation is performed from $G''(\omega)$ or $J''(\omega)$, the following results are found:

$$H''_1(\lambda / \sqrt{3}) = \frac{2}{\pi} \left[G''(\omega) + \frac{dG''(\omega)}{d \ln(\omega)} \right] \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (15) \quad H''_1(\lambda \sqrt{3}) = \frac{2}{\pi} \left[G''(\omega) - \frac{dG''(\omega)}{d \ln(\omega)} \right] \Big|_{\omega=1/\lambda} \quad (16)$$

$$L''_1(\tau / \sqrt{3}) = \frac{2}{\pi} \left[J''(\omega) + \frac{dJ''(\omega)}{d \ln(\omega)} \right] \Big|_{\omega=1/\tau} \quad (17) \quad L''_1(\tau \sqrt{3}) = \frac{2}{\pi} \left[J''(\omega) - \frac{dJ''(\omega)}{d \ln(\omega)} - 2 \frac{\eta_0}{\omega} \right] \Big|_{\omega=1/\tau} \quad (18)$$

Thus, there are two first order approximations to the spectra from the loss functions.

The Tikhonov Regularization method.

The Tikhonov regularization method has been proposed as a powerful tool for solving the difficulties that arise with Fredholm equations of the first kind, allowing one to obtain both types of spectra (5, 6). These equations have the following form (1):

$$E(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(s) N(s, x) d \ln s \quad (19)$$

Usually, a given set of experimental values of the function E is known. The problem that then arises is how to solve these equations for the function $\varphi(s)$.

Let us suppose that m material constants $a_i (i=1, \dots, m)$ are contained in the equation that relates the function $E(x)$ with the spectrum, and that these constants appear as terms of the form $a_i K_i(x)$. The functions $K_i(x)$ will depend on the material function considered and will be given by the linear viscoelasticity theory. In this way, the relationship between $E(x)$ and the spectrum $\varphi(s)$ is given by

$$E(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(s) N(s, x) d \ln s + \sum_{j=1}^m a_j K_j(x) \quad (20)$$

The Tikhonov method (1, 7, 6) solves Eq. (20) by minimizing the following quadratic functional:

$$\Gamma(v) = \sum_{i=1}^n \left\| \frac{E(x_i)}{\sigma_i} - \left((N\varphi)_i + \sum_{j=1}^m \Lambda_{ij} C_j \right) \right\|^2 + v \|E\varphi\|^2 \quad (21)$$

In this equation the operator $(N\varphi)$, the matrix Λ and the vector $C \in \mathbb{R}^m$ are defined by

$$(N\varphi)_i = \frac{1}{\sigma_i} \int_{-\infty}^{\infty} N(s, x_i) \varphi(s) d \ln s \quad (22)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{K_j(x_i)}{\sigma_i} \quad (23)$$

$$C_j = a_j \quad (24)$$

where i changes from 1 to n , with n being the number of experimental values of the function E . σ_i is the standard deviation of the value $E(x_i)$. The index j runs from 1 to m , with m being the number of additional linear terms in Eq. (20). This quadratic functional is composed of two terms. The first of them fits the experimental values of E to the model given by Eq. (20). The other term is a quadratic functional that, when combined with the first term, leads to a unique solution for the problem. This second term is the norm of the function obtained by applying an operator Ξ to the function $\varphi(s)$, multiplied by a factor ν (7). For the operator Ξ , the identity, the first derivative or the second derivative operator may be chosen (7). The parameter ν is called Tikhonov's regularization factor.

Other methods.

Maximum entropy methods allow also to obtain the spectra by inverting the corresponding integrals. However, it has been shown that better results are provided by regularization techniques (6).

Other techniques are based on non-linear regression methods, so that the spectrum is calculated according to best fit criteria (3, 4). The main disadvantage of these methods is that the spectrum can be determined only for a small number of relaxation or retardation times (4).

3. APPLICATION TO OIL-IN-WATER EMULSIONS

The rheological behavior of oil-in-water food emulsions has been characterized in previous works by means of their relaxation and retardation spectra (5, 9). In order to perform this quantitative characterization, a method which provides an accurate approximation to the spectrum is necessary.

In this work relaxation and retardation spectra of oil-in-water emulsions stabilized by a blend of two sucrose stearates have been calculated from different methods. For this purpose, different material responses have been obtained by performing dynamic and creep tests on a HAAKE RS-100 rheometer, at 35 °C. Emulsions contained 70 % vegetable oil and 3.5 % HLB 13 emulsifier.

3.1 Relaxation spectra.

Fig. 1 shows the experimental values of the dynamic moduli as a function of frequency for the emulsion containing 70 % wt oil and 3.5 % wt HLB 13 emulsifier at 35 °C. As can be noticed, G' is always higher than G'' within the experimental frequency range, although there is a tendency to a crossover between both functions at low frequencies.

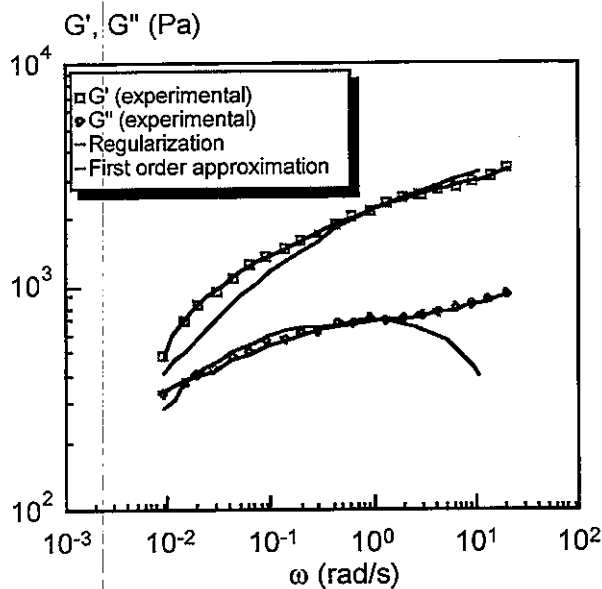


Figure 1. Experimental values of the dynamic moduli and values calculated from the transform inversion method and by applying regularization and the first order spectrum.

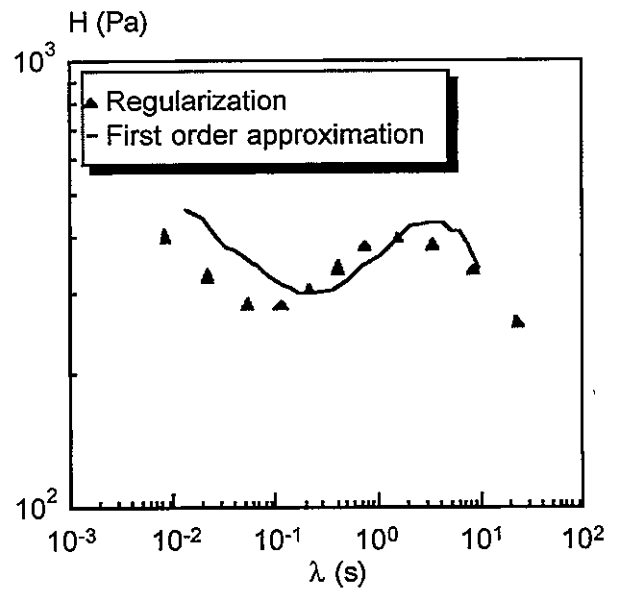


Figure 2. Relaxation spectra obtained from the transform inversion method and by applying the Tikhonov regularization method.

The relaxation spectra calculated from the transform inversion method and also by applying the Tikhonov regularization method are shown in figure 2. A first order approximation has been used in the case of the transform inversion method.

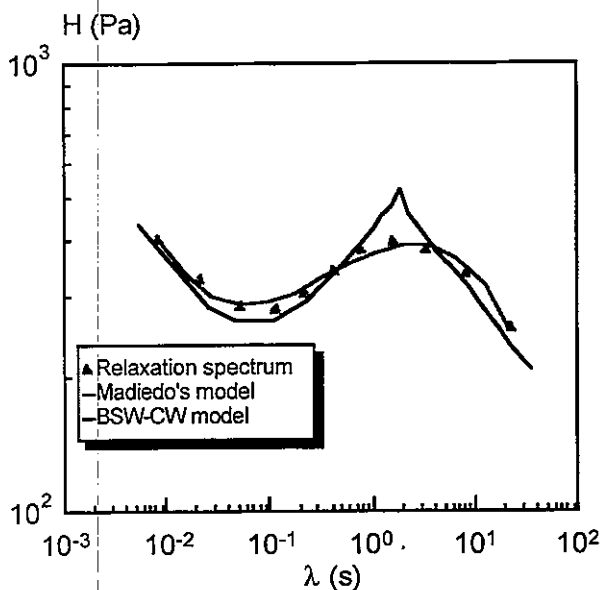


Figure 3. Relaxation spectrum obtained from the Tikhonov method and fitting curves obtained from equation (25) and the BSW-CW model.

The values of the dynamic moduli calculated from these relaxation spectra by applying eqs. (1) and (2) are shown in figure 1. As can be observed the Tikhonov regularization method provides the best recalculation of these functions, as has been also found in other works (5, 8). It must be mentioned that an increase in the approximation order does not improve the result when the transform inversion method is used.

In the most general case, the relaxation spectrum exhibits three different regions: a transition region, which appears at low relaxation times, an intermediate plateau region, and, finally, a pseudo-terminal region at long relaxation times, characterised by the tendency to a crossover of G' and G'' in the frequency sweep curve.

The following equation has been proposed to model relaxation spectra showing these regions (5):

$$H(\lambda) = \frac{\alpha\lambda^m + \beta\lambda^n}{1 + (\lambda/\lambda_t)^p} \quad (25)$$

where m , n and $n-p$ are, respectively, the slopes of the transition, plateau and pseudo-terminal regions. λ_t is the pseudo-terminal relaxation time and the parameters α and β are given by

$$\alpha = \frac{H_0 m}{(m-n)\lambda_p^n} \quad (26) \quad \beta = \frac{1}{\lambda_p^m} \frac{nH_0}{n-m} \quad (27)$$

H_0 is the minimum in the spectrum appearing between the transition and the plateau regions, and λ_p is the relaxation time corresponding to this minimum.

The model given by eq. (25) has been compared to the BSW-CW model (9). Figure 3 shows the relaxation spectrum calculated from the Tikhonov regularization method and the corresponding fit to both models.

3.2 Retardation spectra.

Retardation spectra can be obtained from experimental values of the creep compliance, J , and the dynamic compliances, J' and J'' . The first of these quantities has been obtained from creep tests, while the dynamic compliances have been obtained from oscillatory tests.

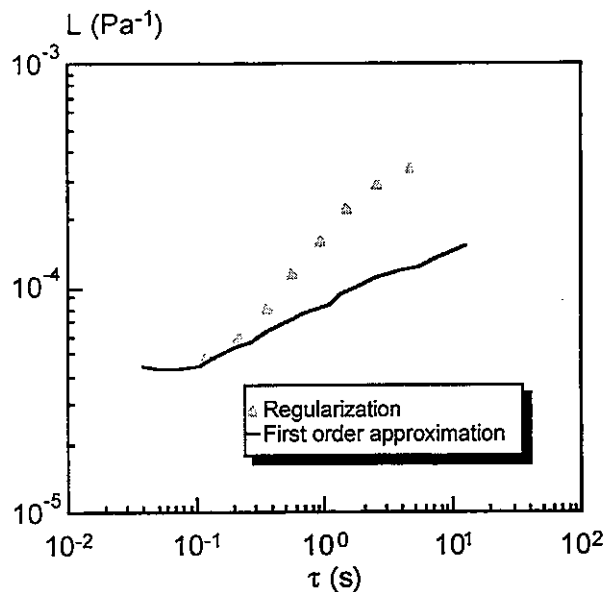


Figure 4. Retardation spectra obtained by a first order approximation and the regularization $J(t)$ data by applying the Tikhonov method from dynamic compliances.

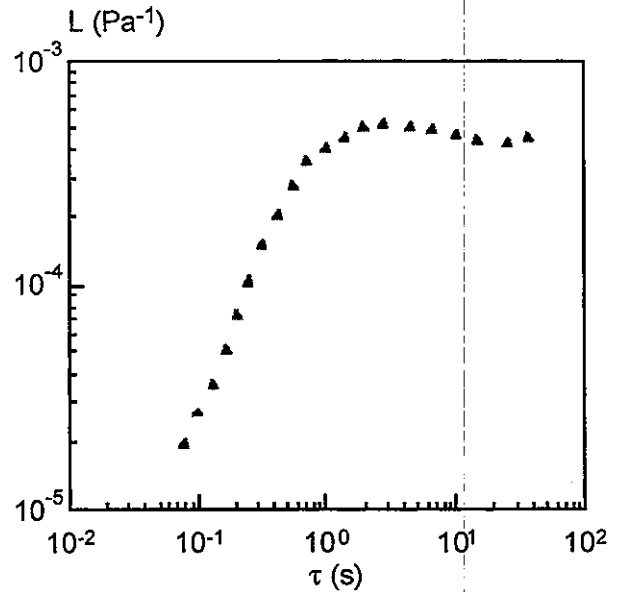


Figure 5. Retardation spectrum obtained from dynamic compliances by applying the Tikhonov method.

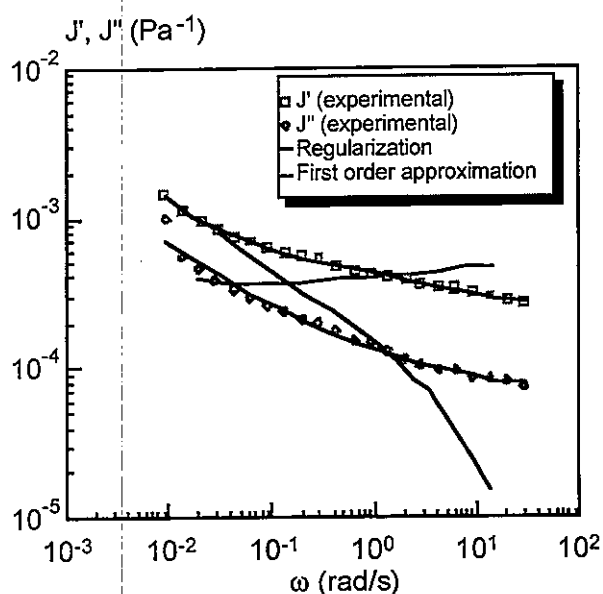


Figure 6. Experimental and recalculated values from the retardation spectra of the dynamic compliances.

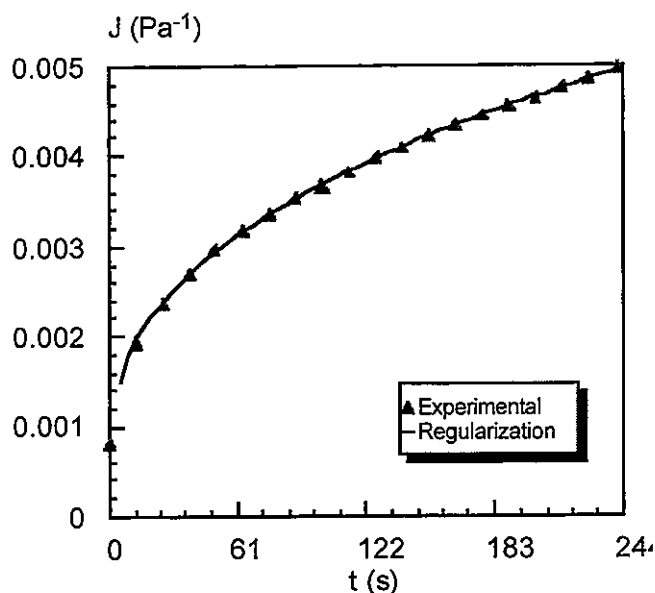


Figure 7. Experimental and recalculated values of the creep compliance from the spectrum obtained by applying the regularization method.

Fig. 4 shows the retardation spectrum of the studied emulsion calculated from the transform inversion method (first order approximation) and by applying the Tikhonov regularization method to the experimental values of J' and J'' . $L(\tau)$ has been also calculated from $J(t)$ by means of the Tikhonov regularization method (figure 5).

The recalculation of the experimental values from the different retardation spectra is shown in figures 6 and 7. As can be noticed, the spectrum obtained from the Tikhonov regularization method allows a better fit between experimental and calculated data.

4. CONCLUSIONS

Many methods and calculation techniques are available for estimating relaxation and retardation spectra from rheological responses. However, most of them do not allow an accurate estimation of these quantities and, in most cases, the corresponding spectra can only be used from a qualitative point of view. On the other hand, it has been proved that the Tikhonov regularization method provides accurate spectra (5, 6, 8) suitable for quantitative applications.

For the emulsion tested in this work, the relaxation spectrum exhibits three different regions: a transition region, which appears at low relaxation times, an intermediate plateau region and a pseudo-terminal region at long relaxation times. This behaviour can be explained by eq. (25) and the BSW-CW model.

5. LIST OF SYMBOLS

- λ relaxation time
- $\varphi(s)$ spectrum
- η_0 zero-shear rate viscosity
- Γ functional

ν	regularization factor
σ_i	standard deviation
τ	retardation time
ω	frequency
Ξ	regularization operator
a	material constant
C	constant vector
$E(x)$	material function
G'	storage modulus
G''	loss modulus
G_e	equilibrium modulus
$G(t)$	linear relaxation modulus
J	creep compliance
J'	storage compliance
J''	loss compliance
J_g	instantaneous compliance
H	relaxation spectrum
L	retardation spectrum
$K(x)$	additional linear term
$N(s,x)$	Fredholm's integral kernel

6. ACKNOWLEDGEMENTS

This work is part of a research project sponsored by CICYT, Spain (research project PB92-0664 and research project ALI96-0892) and by INTAS (reference 96-2113), whose financial support is gratefully acknowledged.

7. REFERENCES

1. Groetsch, C.W. 1984. *The Theory of Tikhonov Regularization for Fredholm Equations of the First Kind*. Pitman, London.
2. Ferry, J. D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley, New York.
3. Tshoegl, N.W. 1989. *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behavior*. Springer Verlag, Berlin.
4. Baumgaertel, M., Winter, H. H. 1989. *Rheol. Acta* 28, 511.
5. Madiedo, J.M. 1996. *Caracterización reológica de emulsiones mediante espectros de relajación y retardación*. Ph.D. Thesis, University of Seville, Spain.
6. Honerkamp, J., Weese, J. 1993. *Rheol. Acta*, 32, 65.
7. Press, W. H., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., Flannery, B. P. 1992. *Numerical recipes in C*. Cambridge University Press.
8. Madiedo, J. M., Muñoz, J., Gallegos, C. 1996. In: *ASME AMD-Vol. 217, Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials*, Page 151.
9. De Rosa, M. E., Winter, H. H. 1994. *Rheol. Acta* 33, 220.

ENJEUX ET DIFFICULTES DE LA RHEOLOGIE DES FLUIDES NATURELS

Philippe COUSSOT

*Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (UMR 113 LCPC-CNRS), 2 Allée
Kepler, Cité Descartes, 77420 Champs sur Marne
email : philippe.coussot@lcpc.fr*

Résumé : On rencontre dans la nature de nombreux écoulements mettant en jeu des matériaux plus complexes que l'air et l'eau. L'homme cherche à se protéger contre certains d'entre eux aux conséquences catastrophiques (avalanches, laves, lahars, écoulements pyroclastiques, avalanches de débris, laves torrentielles) alors qu'au travers de l'étude d'autres types d'écoulements (glaciers, chambres magmatiques, glissements sous-marins) le géologue tente de mieux comprendre l'histoire des formations géologiques. D'autres écoulements enfin ont surtout un impact environnemental (boues résiduaires, résidus miniers). D'un point de vue mécanique on peut approximativement classer ces phénomènes en trois catégories en fonction à la fois du type de matériau concerné et des caractéristiques de l'écoulement : les aérosols, les écoulements de suspensions concentrées et les écoulements granulaires. Dans les deux derniers cas il s'agit d'écoulements de suspensions très concentrées au sens large, dont les propriétés mécaniques sont encore très mal maîtrisées, tant du point de vue de la rhéométrie que du point de vue de la modélisation.

Stakes and difficulties of the rheology of natural fluids

Abstract: Various natural flows involve more complex materials than water or air. It is crucial to devise countermeasures against some of them with catastrophic consequences (lahars, lavas, avalanches, debris avalanches, pyroclastic flows, debris flows) while it is useful for the geophysicist to study others which play a role in geologic formations (ice sheets, magma chambers, submarine movements). Others mainly have an environmental impact (sewage sludges, waste products from the mining or refining industry). As a first approximation, from a mechanical point of view, these phenomena may be classed in three groups depending on material type and flow characteristics: turbidity current, concentrated suspension and granular flow. In the two last cases we are dealing with concentrated suspensions at large whose mechanical properties are far from being well-mastered either from a rheometrical or from a modelling point of view.

1 Introduction

La surface du globe terrestre est essentiellement constituée d'air et d'eau. Ces deux matériaux sont des fluides simples et peu visqueux, la plupart de leurs écoulements naturels sont turbulents (sauf par exemple les écoulements d'infiltration dans des roches poreuses). L'étude des écoulements de tels fluides repose donc souvent sur des modèles numériques sophistiqués. De nombreux autres fluides utilisés dans l'industrie ont un comportement moins bien connu en général mais leurs écoulements sont surtout laminaires. Compte tenu de leur importance dans la vie quotidienne des hommes, les écoulements d'eau et d'air suscitent un intérêt scientifique à peu près aussi grand que les fluides industriels pour leurs enjeux économiques. De nombreux autres fluides peuvent cependant être recensés qui n'appartiennent à aucune des deux catégories précédentes, et qui pour cette raison sont en général l'objet d'une bien moindre attention. Je veux parler ici des fluides naturels complexes au sens large, c'est-à-dire de matériaux plus complexes que l'air ou l'eau, qui s'écoulent de manière naturelle à la surface du globe terrestre (voire sous la surface pour les magmas), qui peuvent être considérés en première approximation comme des matériaux continus et homogènes durant leurs écoulements, et qui ne sont pas le produit direct d'une industrie. J'exclus bien sûr de cette discussion les fluides biologiques. Dans le cadre plus large d'une discussion sur les liens entre la rhéologie et l'environnement on

ne peut pas négliger des matériaux qui sont situés à la frontière de l'ensemble défini ci-dessus. Il en est ainsi des boues d'épandage résultant du traitement des eaux usées et des déchets des industries minières et de raffinage. Je ne m'intéresserai en revanche pas ici à des mouvements qui peuvent être dans certaines conditions considérés comme des écoulements mais qui, de manière générale, d'un point de vue mécanique, semblent plutôt relever de la mécanique des sols : les glissements de terrain. Dans la première partie je passerai en revue ces divers écoulements naturels et les problèmes qu'ils posent à l'homme. Dans la seconde partie je tenterai de situer les matériaux mis en jeu d'un point de vue physique et rhéologique. Notamment je montrerai que la plupart de ces matériaux peuvent être considérés comme des suspensions ou des milieux granulaires. Enfin dans la dernière partie je donnerai quelques éléments concernant les diverses approches tentées pour décrire ces écoulements. Compte tenu de l'étendue du sujet les descriptions des écoulements et de leurs caractéristiques sont loin d'être exhaustives et l'intérêt de ce texte se trouve plus probablement dans l'analyse synthétique des enjeux rhéologiques dans tous ces domaines.

2 Les différents types d'écoulements de fluides naturels : origine et enjeux

La partie externe (sur une épaisseur d'environ 500 km) du globe terrestre (asthénosphère) est formée de magmas animés de mouvements de convection. Ces mouvements sont lents à notre échelle, cependant ils conditionnent les grandes évolutions géologiques de la surface de la Terre. Au-dessus de ce manteau, se trouve, sur une épaisseur variant de 70 à 250 km, la lithosphère, comprenant la croûte et la partie supérieure du manteau, essentiellement constituée de magmas refroidis, c'est-à-dire de roches. Des éléments de cette croûte peuvent être entraînés plus ou moins indépendamment à cause des mouvements de convection du manteau sur lequel ils reposent, ce qui donne lieu à la dérive des continents, aux tremblements de terre, et la formation des massifs montagneux. De plus, des ouvertures peuvent se créer entre ou au sein de ces plaques, au travers desquelles du magma en fusion et sous pression remonte et s'épanche à la surface du globe, donnant lieu aux éruptions volcaniques. Ces éruptions prennent diverses formes, allant de la coulée de lave liquide sur les flancs des volcans à l'éruption explosive de cendres projetées à plusieurs dizaines de kilomètres d'altitude. L'ensemble de ces phénomènes contribue à sans cesse remodeler le relief de la croûte. En parallèle, ce relief subit une érosion liée aux mouvements d'air et d'eau en présence de la gravité. Le cycle de l'eau est précisément la cause directe de plusieurs types d'écoulements de fluides naturels complexes. Le ruissellement et l'infiltration de l'eau dans les sols déstabilisent les particules solides ou des groupements de particules, ce qui donne lieu au transport solide en rivières, aux glissements de terrain, aux coulées de boue, etc. Les transformations de l'eau peuvent aussi induire d'autres types d'écoulements tels que les avalanches ou les mouvements de glaciers. Dans le Tableau 1 on présente l'origine directe et les enjeux de l'étude des divers écoulements naturels. On détaille ci-après certains de ces écoulements peu connus.

Les **mouvements sous-marins** sont les effondrements ou écoulements de matières solides (en suspension dans l'eau) qui se produisent au fond de la mer [1]. Ces phénomènes résultent de l'érosion progressive des pentes sous-marines liée aux mouvements de l'eau environnante. L'analyse de ces mouvements est essentiellement basée sur l'examen des dépôts [2]. Les classifications proposées dans la littérature supposent l'existence de grandes classes de mouvements analogues à celles observées à l'air libre : glissements sous-marins, écoulements de débris et courants de turbidité.

Les **laves torrentielles** sont des coulées boueuses et rocailleuses qui se produisent dans les torrents de montagne la plupart du temps à la suite d'orages très localisés. Ces coulées se présentent comme de gigantesques masses d'une pâte épaisse et grossièrement homogène qui avance dans le lit du torrent [3]. En France les quelques dizaines de laves torrentielles qui se produisent chaque année causent essentiellement la destruction de routes, voies ferrées et habitations, lorsqu'elles parviennent à sortir du lit du torrent. Les mécanismes de formation de ces phénomènes sont encore relativement mystérieux. Il s'agit probablement en général d'une réaction en chaîne (survenant pour un ensemble de paramètres critiques) au cours de laquelle l'eau du torrent se charge en matières solides, engendrant ainsi des glissements de berges qui viennent grossir le torrent, ce qui augmente encore la capacité érosive et lui permet de se charger encore plus, jusqu'à former un mélange très visqueux à peu près homogène. Un phénomène

apparenté est celui des **lahars**. Il s'agit de coulées de cendres et d'eau (se présentant sous la forme de pâtes visqueuses) qui dévalent les flancs des volcans [4]. Ces lahars peuvent se former pendant ou juste après une éruption qui cause la rupture d'une poche d'eau ou la fonte d'un glacier, ou plus fréquemment à la suite de pluies intenses qui emportent les cendres recouvrant les flancs du volcan. Ces phénomènes, très localisés dans le monde, s'avèrent beaucoup plus dangereux que les laves torrentielles. Ces coulées envahissent cultures et habitations et causent de graves préjudices économiques. Les habitants des régions concernés tentent parfois de dévier ces coulées en dressant de très longs murs en matériau naturel.

<i>Phénomène</i>	<i>Origine</i>	<i>Vitesse (ordre de grandeur)</i>	<i>Enjeu</i>
<i>Magmas subcrustaux</i>	Convection interne	10 cm/an	- formations géologiques - évolution des chambres magmatiques
<i>Glaciers, larges masses de glace</i>	Déformation et/ou transformation de la glace	1 m/an	- variations du climat - avalanches de glace, ruptures de poches d'eau
<i>Mouvements sous-marins</i>	Erosion et/ou liquéfaction	10 m/s	- formations géologiques - raz de marée
<i>Laves volcaniques</i>	Remontée magmatique et épanchement	1 m/s	- formations géologiques - contrecarrer l'écoulement dans les zones habitées
<i>Avalanches</i>	Rupture du manteau neigeux	10 m/s	- déclenchement - zones à risque
<i>Écoulements pyroclastiques, déferlantes</i>	Eruption volcanique ou effondrement du flanc d'un volcan	100 m/s	- formations géologiques - prédiction des zones à risque
<i>Laves torrentielles</i>	Erosion et pluie intense	1 m/s	- prédiction des zones à risque - impact sur les ouvrages
<i>Lahars</i>	Reprise des cendres par la pluie ou rupture d'une poche d'eau lors d'une éruption	10 m/s	idem
<i>Eboulements en masse</i>	Rupture	10 m/s	- prédiction des zones à risque
<i>Transport solide en rivières</i>	Erosion du lit et des berges	1 m/s	- influence sur les crues - comblement des bassins de retenue ou des estuaires
<i>Boues résiduaires</i>	Traitement des eaux usées		- épandage, stockage
<i>Résidus miniers</i>			- acheminement, stockage - écroulements

Tableau 1

Outre les laves les éruptions volcaniques peuvent donner lieu à des **écoulements pyroclastiques (coulées de ponces, nuées ardentes)** et des **déferlantes**. Il s'agit de mouvements rapides de mélanges d'air et de particules cendreuses qui trouvent leur origine soit dans la retombée de la colonne éruptive sur les flancs du volcan, soit dans l'effondrement de colonnes éruptives ou de dômes de lave, ou encore (déferlantes) se forment à la base des colonnes éruptives lors d'éruptions explosives faisant intervenir des interactions magma-eau (et se présentent un peu comme les nuages résultant d'explosions atomiques) [5]. Ces écoulements sont extrêmement rapides (de 10 à 300 m/s) et bien entendus dévastateurs car ils sont chauds et asphyxiants.

L'élimination des **boues résiduaires** (eaux usées) peut passer par diverses techniques : décharge, incinération, épandage. Cette dernière technique consiste à répartir, sur des terres cultivables, ces boues qui servent alors d'"engrais". L'épandage des boues pose un certain nombre de problèmes, notamment celui de la maîtrise des apports toxiques d'origine industrielle, le stockage préalable en station et l'adéquation des matériels d'épandage aux différents types de boues. La maîtrise de l'épandage et du stockage nécessite donc de connaître au mieux les propriétés mécaniques des boues. Les **résidus miniers**, qui constituent la

fraction rejetée lors du raffinage de matériaux prélevés dans divers types de mines (bauxite, minerai de fer, phosphate,...), sont généralement stockées à proximité des mines ou des usines sous forme de tas plus ou moins élevés. On observe fréquemment une mise en mouvement brutale d'une partie du matériau sous une forme intermédiaire entre un glissement de terrain et un écoulement fluide. Il paraît donc utile de tenter de maîtriser les caractéristiques mécaniques de ce type de matériau afin de prédire ou prévenir ce type de mouvement.

On distingue finalement trois catégories d'écoulements :

- les *écoulements géophysiques*, tels que les mouvements de glaciers, magmas et mouvements sous-marins. Ceux-ci se produisent à grande échelle mais ne posent en général pas de problèmes concrets à résoudre à court terme parce que leur échelle de temps est très supérieure à la durée de vie d'un homme. Ces phénomènes font surtout l'objet d'études ayant pour but de comprendre des mécanismes géologiques.

- Les *écoulements catastrophiques*, tels que les avalanches, laves torrentielles, laves volcaniques, écoulements pyroclastiques, lahars, etc, susceptibles de causer des dégâts ou des victimes lorsqu'ils se produisent. En pratique l'homme cherche donc à empêcher que ceux-ci se produisent ou à se protéger contre leurs conséquences catastrophiques. Dans ce cadre, outre des géologues, des ingénieurs de bureaux d'étude ou au service de l'état cherchent à comprendre ou contrôler ces phénomènes.

- Les *fluides semi-industriels*, qui posent surtout des problèmes de stockage.

Phénomènes	Matériau	Type d'écoulement
<i>Magmas subcrustaux</i>	silicates fondus + cristaux	- suspension concentrée - fluide granulaire
<i>Glaciers, larges masses de glace</i>	glace-eau-(roches)	- déformations lentes, changements de phase, glissements
<i>Mouvements sous-marins</i>	eau-limon-sable-roches	- fluide granulaire
<i>Laves volcaniques</i>	silicates fondus + cristaux + composés volatils	- suspension concentrée - (fluide granulaire)
<i>Avalanches</i>	cristaux de glace-eau-air	- aérosol - fluide granulaire
<i>Écoulements pyroclastiques, déferlantes</i>	air-cendres-roches	- aérosol - fluide granulaire
<i>Laves torrentielles</i>	eau-argile-sable-roches	- suspension concentrée - fluide granulaire
<i>Lahars</i>	eau-cendres-roches-(argiles)	- suspension concentrée - fluide granulaire
<i>Eboulements en masse</i>	air-roches-(argiles)	- fluide granulaire
<i>Transport solide en rivières</i>	eau+roches	- biphasique hétérogène
<i>Boues résiduaires</i>	eau-résidus divers	- solution-suspension concentrée
<i>Résidus miniers</i>	eau-air-charbon, bauxite, ...	- fluide granulaire - suspension concentrée

Tableau 2

3 Les matériaux mis en jeu

La neige est un milieu poreux constitué d'un mélange de cristaux de glace et d'air avec parfois de l'eau liquide. La plage de concentration volumique en glace de la neige dans une avalanche est très large : de 1 à 65%. La nature de la neige mobilisée est fortement liée à la nature de l'écoulement. Deux catégories principales d'avalanches apparaissent en première approximation [6-7]. D'abord les avalanches en aérosol sont des suspensions peu concentrées ($f < 5\%$) de particules de glace dans l'air qui se propagent à très grande vitesse le long d'une pente. Ces écoulements sont fortement turbulents et la sédimentation des particules de glace peut être la plupart du temps négligée. Les déferlantes (sur les flancs des volcans) ont des caractéristiques analogues : elles mettent en jeu des suspensions faiblement concentrées (5% environ au niveau de la source [5]) en particules solides dans de l'eau et du gaz, qui s'écoulent rapidement (la vitesse peut dépasser 300 m/s) de manière turbulente. Les avalanches coulantes, beaucoup plus concentrées en matière solide, sont quant à elles constituées de paquets ou de boules de neige

qui entrent en contact les uns avec les autres au cours du mouvement. En cours d'écoulement des changements de phases peuvent intervenir ainsi que des phénomènes de ruptures ou d'agrégations des éléments de base.

Les magmas constitutifs des laves volcaniques sont des bains naturel de silicates en fusion, de cristaux ou de fragments de roches, et de composés volatils dissous ou non [8]. Tant que la concentration volumique en gaz ou en cristaux n'est pas proche de la concentration maximale d'entassement il est probable que la plupart des mouvements relatifs des bulles ou des cristaux sont lubrifiés par le liquide interstitiel et l'on a affaire à un fluide "relativement" simple, dont le comportement est celui d'une suspension de particules déformables et de particules indéformables dans un fluide rhéofluidifiant (dont le comportement est assez bien représenté par une loi de puissance). Lorsque les contacts entre cristaux et/ou bulles de gaz deviennent significatifs on peut avoir affaire à un fluide beaucoup plus complexe. Or les constituants du magma évoluent constamment en particulier du fait des variations de température et de pression. Entre autres la cristallisation résulte de la diminution de la température et le dégazage résulte de la chute de la pression. Par exemple, la température d'une lave volcanique, qui perd l'essentiel de sa chaleur par rayonnement, varie de quelques dizaines de degrés entre le moment où elle parvient à l'air libre et le moment où elle s'arrête. Sachant que sa température de sortie est souvent inférieure à celle du liquidus, elle tend naturellement à passer rapidement de l'état liquide à l'état solide au cours de son écoulement (en fait, bien souvent, seule la couche de surface se solidifie presque complètement dans un premier temps). Suivant les caractéristiques particulières de chaque lave on pourra finalement observer des écoulements ayant une apparence très liquide, si la cristallisation est retardée ou si les cristaux sédimentent, ou des écoulements très granuleux, voire avec une croûte pratiquement solide si la cristallisation est importante. Dans ce dernier cas il est probable que les cristaux entrent en contact direct les uns avec les autres.

La situation des laves torrentielles est similaire à ceci près que les changements de phase sont inexistantes. On a affaire à une suspension de grains (sable, cailloux, blocs) dans un mélange eau-argiles. Lorsque la concentration en grains n'est pas trop grande (la limite dépend de la granulométrie du mélange), les mouvements relatifs des grains sont lubrifiés par le fluide interstitiel eau-argile, qui, de ce fait, impose son type de comportement à l'ensemble. Les mélanges eau-argile naturels (au sens large, c'est-à-dire contenant des particules d'un diamètre inférieure à 40 mm) ont un comportement souvent assez simple : dans les conditions habituelles d'écoulement ce sont des fluides à seuil non thixotropes [9]. Ainsi les laves torrentielles ("boueuses") contenant une fraction d'argile suffisamment grande ont un comportement analogue. Au-delà d'une certaine concentration en grains (d'un diamètre supérieur à quelques microns), les contacts directs entre grains (frottements, collisions) peuvent devenir prédominants [10]. C'est le cas de certaines laves torrentielles ainsi que du front de la plupart des laves. C'est probablement le cas de la plupart des lahars et des écoulements pyroclastiques, qui contiennent aussi une forte concentration de particules cendreuses et de grains de toutes tailles (non-colloïdaux) en suspension respectivement dans de l'eau ou de l'air. La situation est probablement analogue pour les écoulements de débris sous-marins. Cependant les lois de comportement de ces divers mélanges restent très mal connues.

Les boues résiduelles entrent aussi plus ou moins dans la catégorie des suspensions concentrées puisqu'il s'agit de mélanges d'eau et de particules solides de toutes tailles avec une dominante de particules colloïdales ou de molécules organiques. Cependant la concentration solide et les caractéristiques mécaniques varient dans une gamme très large suivant les traitements effectués sur cette boue ses composants, et suivant le temps de décomposition. On trouve ainsi des boues très liquides et d'autres plus pâteuses voire pratiquement rigides. Si les boues "liquides" ont un comportement qui est relativement classique dans le domaine des suspensions (thixotropes à seuil) [11], l'étude des boues pâteuses est plus complexe. Lorsque la concentration en particules grossières devient importante au point que les contacts directs jouent un rôle significatif le comportement du mélange est mal identifié pour l'instant [12]. Les résidus miniers sont probablement aussi complexes et variés. Peu d'études dans le domaine de la rhéologie leur ont été consacrées. Nguyen and Boger [13] ont cependant montré que les "boues rouges" de bauxite ont un comportement de type fluide à seuil thixotrope.

Les caractéristiques majeures des écoulements naturels de fluides complexes peuvent être dégagées. Il y a d'une part une **grande variabilité des constituants du matériau** d'un même phénomène, même lorsqu'il se produit dans un même lieu. S'ajoute à cela le fait que certains matériaux comme ceux constitutifs des laves volcaniques, des avalanches ou des boues résiduaire, peuvent évoluer sensiblement au cours de l'écoulement ou du temps. D'autre part la plupart des fluides naturels sont des suspensions dont la concentration est proche de la concentration maximale d'entassement. De ce fait, des écoulements de natures différentes apparaissent selon la nature du fluide interstitiel (si tant est que l'on puisse en définir un), selon la concentration en grains et selon les caractéristiques de l'écoulement :

- les écoulements de **suspensions concentrées** (laves torrentielles boueuses, certains lahars, laves volcaniques ("pahoehoe")), pour lesquels l'essentiel des dissipations visqueuses provient de l'écoulement du fluide interstitiel (qui lubrifie donc les mouvements relatifs des grains).
- les écoulements **granulaires** [10] (laves torrentielles granulaires, certains lahars, avalanches coulantes, certains écoulements pyroclastiques, laves volcaniques ("aa")), pour lesquels les contacts entre grains jouent un rôle déterminant sur les propriétés mécaniques du mélange (entre autres on obtient de tels écoulements lorsque le fluide interstitiel est suffisamment liquide et la concentration en grains suffisamment grande).
- les **aérosols** (certaines avalanches, certains écoulements pyroclastiques), sont quant à eux des mouvements de grains et d'air pour lesquels l'écoulement est suffisamment rapide et les particules suffisamment légères pour que l'influence de la gravité au sein du mélange soit négligeable (contrairement à l'écoulement granulaire).

4 Modélisation

4.1 Détermination du comportement

Dans le cas des fluides naturels celle-ci se heurte à divers problèmes. Le premier est celui de la taille de l'échantillon représentatif qui doit être testé. Les écoulements naturels contiennent en effet la plupart du temps des grains de toutes tailles jusqu'à des particules très grosses (blocs de plusieurs mètres de diamètres dans les écoulements pyroclastiques ou les laves torrentielles). Les mesures entreprises l'ont donc été sur une fraction des matériaux : fraction moyennement grossière des laves torrentielles à l'aide de rhéomètres de grande taille (1 m de diamètre environ) [14-16] ; ou sur des matériaux analogues pour les laves volcaniques ou les magmas : silicates fondus ou suspensions modèles. Quelques mesures ont été tentées dans des dépôts de lave volcaniques récents [17-19] à l'aide d'instruments spécifiques utilisant conjointement, pour la géométrie de mesure, le principe du scissomètre ou du pénétromètre utilisés en mécanique des sols, et pour la procédure, le principe des rhéomètres (vitesse (resp. effort) contrôlé et effort (resp. vitesse) mesuré). Compte tenu de ces difficultés les résultats de mesure restent extrêmement rares.

Le second problème qui apparaît notamment avec des aérosols ou des écoulements granulaires est la difficulté de réaliser des mesures en laboratoire dans des conditions proches de celles qui prévalent lors de l'écoulement réel (écoulements à surface libre, auto-ajustement de la dilatance). Ce résultat est attendu pour les aérosols, puisque la turbulence prédomine, seule des expériences dans des conditions strictement analogues (ou en similitude physique) peuvent en général fournir des formules empiriques de lois de frottement ou de vitesses. Pour les écoulements granulaires les caractéristiques de l'écoulement sont telles qu'elles permettent aux mélanges de se dilater si nécessaire mais de manière variable en fonction des contraintes normales additionnelles appliquées au mélange. Or les outils classiques de rhéométrie, qui tendent à imposer des efforts ou des vitesses à un matériau, doivent en général contraindre l'échantillon dans un volume donné, de façon à lui imposer des conditions aux limites particulières. Le cas typique est celui de la neige, qui se tasse considérablement lorsqu'elle est placée dans un rhéomètre à cylindres coaxiaux, alors qu'elle peut être très dilatée au sein d'une avalanche.

Afin de régler ce problème il est naturel d'envisager de chercher à déduire la loi de comportement du fluide étudié (supposée s'exprimer simplement sous la forme d'une relation univoque contrainte (τ)-gradient de vitesse ($\dot{\gamma}$)) à partir de la loi hauteur-débit pour des écoulements à surface libre [20]. Si cette technique (théoriquement rigoureuse) s'avère probante

lorsque le glissement aux parois est négligeable pour des matériaux boueux simples [21], il n'en est malheureusement pas de même pour des écoulements granulaires. Ancey et al. [22] ont ainsi montré que, pour un matériau constitué de billes de verre dans de l'air, la loi de comportement $(\tau, \dot{\gamma})$, obtenue sous les hypothèses ci-dessus, variait avec la pente du canal utilisée et était décroissante. Ces résultats, tous deux contradictoires avec l'hypothèse d'une loi de comportement univoque et stable $\tau = f(\dot{\gamma})$, signifient qu'il faut, pour traiter les écoulements granulaires, prendre en compte la dilatance locale, qui induit des variations dans la nature des chocs en fonction de la vitesse et des contraintes normales locales.

En géologie il est courant d'induire le comportement mécanique ou les caractéristiques des écoulements à partir de la forme et de la structure des dépôts. Par exemple la sédimentation normale (les gros grains près du fond) au sein d'un dépôt est un indice de faible viscosité du mélange ou de faible vitesse, contrairement à l'absence de ségrégation qui est l'indice d'une intense agitation ou d'une forte viscosité. L'analyse de la cohésion, de la stratification au sein du matériau ou de la forme de la surface des dépôts, fournit aussi des indications concernant l'écoulement. Ce type d'analyse peut paraître peu satisfaisante à un physicien puisqu'une large gamme de mécanismes peut donner lieu à des résultats observables identiques, mais le géologue ne dispose souvent pas d'autres outils face à des écoulements naturels dont l'observation directe lui échappent totalement pour diverses raisons (imprévisibilité, échelle de temps trop grande, écoulement masqué par la mer, écoulement ancien, etc). Dans certains cas il est aussi possible d'estimer la valeur de caractéristiques essentielles du comportement mécanique des matériaux qui se sont écoulés. C'est le cas avec les laves torrentielles boueuses, qui sont fondamentalement des fluides à seuil, et dont le seuil de contrainte peut être estimé à partir de l'épaisseur ou de la forme des dépôts (masses boueuses arrêtées sur des pentes significatives) [23-24]. Cette analyse est aussi possible avec les laves volcaniques lorsqu'elles sont supposées être essentiellement des fluides à seuil [25].

4.2 Modélisation

De nombreuses modélisations numériques ou analytiques des écoulements de fluides naturels (avalanches, laves torrentielles, laves volcaniques) ont été proposées, qui reposent bien entendu, compte tenu de ce qui est dit plus haut, sur une estimation grossière du comportement du matériau. Dans le cas des avalanches des hypothèses très diverses et pour certaines très douteuses ont été émises concernant le comportement du matériau en écoulement. Dans le cas des écoulements de laves volcaniques les modèles s'avèrent rapidement très complexes lorsqu'ils cherchent à être réalistes, car il faut prendre en compte non seulement les aspects dynamiques du phénomène mais aussi les aspects thermiques puisque la viscosité (et/ou le seuil de contrainte) varie avec la température. Dans ce cadre, des modèles analytiques simplistes permettent cependant de comprendre l'origine de certaines propriétés essentielles des écoulements de laves [26-27]. Le cas des laves torrentielles se présente mieux puisque d'une part le matériau n'évolue pas fondamentalement au cours de l'écoulement et d'autre part il est possible d'estimer les propriétés mécaniques du matériau à partir de mesures sur des dépôts anciens. Les laves boueuses (contenant suffisamment d'argile pour que le fluide interstitiel eau-argiles joue le rôle de lubrifiant) ont été traitées en introduisant un modèle de Herschel-Bulkley dans les équations du mouvement [9]. Néanmoins, pour le traitement des écoulements transitoires, une difficulté subsiste concernant le rôle exact du front souvent constitué d'une forte concentration de blocs. Les laves granulaires ont quant à elles été traitées essentiellement à l'aide du modèle de Bagnold [28], qui repose sur l'hypothèse que les collisions entre grains sont prédominantes, ce qui est cependant peu probable dans la plupart des cas lorsque l'eau est le fluide interstitiel.

5 Conclusion

Il n'est guère envisageable, compte tenu de la variabilité des matériaux, des problèmes de mesure, et de la complexité des matériaux ou des écoulements, d'espérer prévoir de manière précise les caractéristiques des écoulements de fluides naturels ou les représenter correctement. Dans ces domaines il faut donc accepter de travailler à partir d'estimations grossières. Les études mécaniques ou thermodynamiques de ces écoulements (rhéologie) menées de manière précises ont deux intérêts majeurs. Associées à des études physiques elles permettent de

comprendre l'origine fondamentale des propriétés mécaniques du matériau, et donc en particulier d'avoir, en pratique, une approche plus pertinente du comportement dans les différentes situations qui peuvent se présenter. Menées systématiquement (en faisant varier les divers paramètres) elles permettent de déduire l'influence de la topographie ou des caractéristiques du matériau, et les grandes tendances de l'écoulement considéré.

Références

- [1] Friedman, G.M., Sanders, J.E., and Kopaska-Merkel, D.C., 1992. *Principles of sedimentary deposits. Stratigraphy and sedimentology*. Macmillan Publishing Company, New-York.
- [2] Ghibaudo, G., 1992. Subaqueous sediment gravity flow deposits: practical criteria for their field description and classification. *Sedimentology*, 39, 423-454.
- [3] Costa, J.E., and Williams, G.P., 1984. *Debris-flow dynamics* (videotape): U.S. Geological Survey Open-File Report 84-6606, 22.5 min.
- [4] Scott, K.M., 1988. Origins, behavior, and sedimentology of lahars and lahar-runout flows in the Toutle-Cowlitz river system. *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1447-4.
- [5] Schneider, J.L. 1997. Ecoulements pyroclastiques et avalanches de débris en domaine volcanique. in B. Ildefonse, C. Allain et P. Coussot (Ed.), *Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable - Introduction aux suspensions en géologie et en physique*, Cemagref Editions, Antony (France), 51-70, Ch.3.
- [6] Hopfinger, E.J. 1983. Snow avalanche motion and related phenomena. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 15, 47-76.
- [7] Ancey, C., et Marco, O. 1997. Les avalanches. in B. Ildefonse, C. Allain et P. Coussot (Ed.), *Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable - Introduction aux suspensions en géologie et en physique*, Cemagref Editions, Antony (France), 89-104, Ch.5.
- [8] McBirney, R., and Murase, T., 1984. Rheological properties of magmas. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 12, 337-357.
- [9] Coussot, P. 1997. *Mudflow rheology and dynamics*. IAHR monograph, Balkema, Amsterdam, 250p.
- [10] Ancey, C. 1997. *Rhéologie des écoulements granulaires en cisaillement simple - Application aux laves torrentielles granulaires*. Thèse de l'Ecole Centrale de Paris, France.
- [11] Chilton, R., Stainby, R., and Thompson, S. 1996. The design of sewage sludge pumping systems. *J. Hydr. Res.*, 34, 395-408.
- [12] Kirby, J.M. 1988. Rheological characteristics of sewage sludge: a granuloviscous material. *Rheol. Acta*, 27, 326-334.
- [13] Nguyen, Q.D., and Boger, D.V. 1983. Yield stress measurement for concentrated suspensions. *J. Rheol.*, 27, 321-349.
- [14] Phillips, C.J., and Davies, T.R.H., 1991. Determining rheological parameters of debris flow material. *Geomorphology*, 4, 101-110.
- [15] Major, J.J., and Pierson, T.C., 1992. Debris flow rheology: Experimental analysis of fine-grained slurries. *Water Resour. Res.*, 28, 841-857.
- [16] Coussot, P., and Piau, J.-M., 1995. A large-scale field coaxial cylinder rheometer to study the rheology of natural coarse suspensions. *J. Rheol.*, 39, 105-124.
- [17] Shaw, H.R., Wright, T.L., Peck, D.L., and Okamura, R., 1968. The viscosity of basaltic magma: an analysis of field measurements in Makaopuhi lava lake, Hawaii. *Am. J. Sci.*, 266, 225-264.
- [18] Gauthier, F. 1973. Field and laboratory studies of the rheology of Mount Etna lava. *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A274, 83-98.
- [19] Pinkerton, H., and Sparks, R.S.J., 1978. Field measurements of the rheology of lava. *Nature*, 276, 383-384.
- [20] Astarita, G., Marrucci, G., and Palumbo, G. 1964. Non-Newtonian gravity flow along inclined plane surfaces. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 3, 333-339.
- [21] Coussot, P., and Boyer, S. 1995. Determination of yield stress fluid behaviour from inclined plane test. *Rheol. Acta*, 34, 534-543.
- [22] Ancey, C., Coussot, P., and Evesque, P. 1996. Examination of the possibility of a fluid-mechanics treatment of dense granular flows. *Mech. Cohesive-Frictional Mater.*, 1, 385-403.
- [23] Whipple, K., and Dunne, T., 1992. The influence of debris-flow rheology on fan morphology, Owens Valley, California. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 104, 887-900.
- [24] Coussot, P., and Proust, S. 1996. Slow, unconfined spreading of a mudflow. *J. Geophys. Res.*, 101, 25,217-25,229.
- [25] Wadge, G., and Lopes, R.M.C. 1991. The lobes of lava flows on Earth and Olympus Mons, Mars. *Bull. Volcanol.*, 54, 10-24.
- [26] Crisp, J., and Baloga, S. 1990. A model for lava flows with two thermal components. *J. Geophys. Res.*, 95, 1255-1270.
- [27] Dragoni, M., 1989. A dynamical model of lava flows cooling by radiation. *Bull. Volcanol.*, 51, 88-95.
- [28] Takahashi, T., 1991. *Debris flow*. IAHR monograph series, Balkema, Rotterdam.

DESHYDRATATION MECANIQUE DES BOUES RESIDUAIRES : IMPORTANCE DE L'ANALYSE RHEOLOGIQUE

M. GUERRA¹, D. ANGLEROT¹, J. VAXELAIRE², J.M. BONGIOVANNI^{2,3}

¹- ELF, Groupe de Recherche de Lacq, 64170 Lacq

²Laboratoire de Génie des Procédés de Pau (EAD 1932), ENSGTI, 64000 Pau

³- Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives, 47510 Foulayronnes

RESUME

La déshydratation mécanique par pressage est un procédé largement répandu pour le traitement des boues résiduaires. L'amélioration des méthodes de dimensionnement et de choix des équipements utilisés s'avère actuellement nécessaire pour répondre aux nouvelles contraintes environnementales. Ceci passe par une meilleure description des processus physiques mis en jeu durant les étapes de filtration et de compression, en y intégrant notamment une analyse rhéologique du déchet à traiter. Cette étude du comportement mécanique de la boue permet de modéliser l'opération de pressage pour des suspensions viscoélastiques telles que les boues activées issues de stations d'épuration et/ou d'avoir une description locale de la structure du gâteau en fin de compression.

ABSTRACT

The mechanical dewatering process is widely used in sewage sludge treatment. The improvement of methods for equipment design and choice is necessary to satisfy the new environmental regulations. This requires a better description of the physical process involved during the filtration - compression steps, especially by integrating a rheological analysis of the sludge. This study of the mechanical behaviour of the sludge allows the modelling of the mechanical dewatering process for viscoelastic suspensions such as activated sludge issued from waste water treatment plants. Moreover it gives a accurate description of the cake structure at the end of the compression step.

1. INTRODUCTION

L'activité humaine génère des tonnages importants de boues résiduaires. Leur réduction massive est un enjeu essentiel, écologique et économique ; traitement et stockage coûtent en effet des millions de francs. Dans ce traitement, la séparation solide - liquide est une étape clé au cours de laquelle on réduit d'un facteur 10 à 15 la quantité d'eau. Il est donc important de pouvoir établir des règles fiables pour le choix et le dimensionnement ou la conduite des séparateurs (filtres presse, filtres à bande presseuse ...).

Ces appareils opèrent en deux étapes : la filtration au cours de laquelle on forme un gâteau à partir d'une suspension et la déshydratation où on extrait l'eau du gâteau par compression mécanique (figure 1).

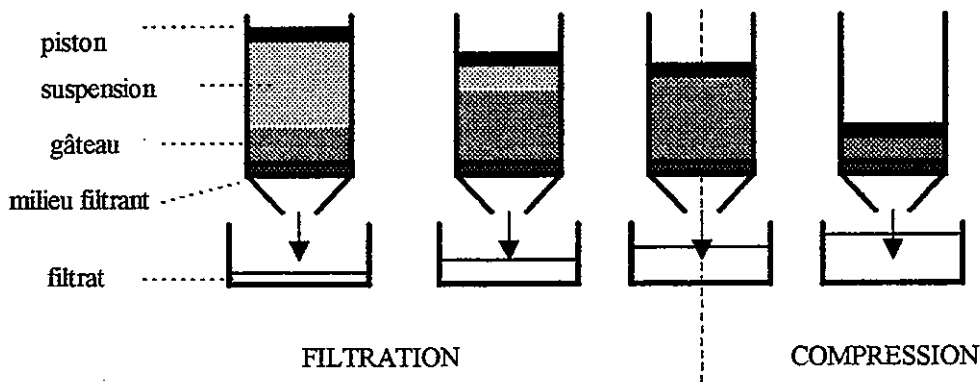


Figure 1 : Les différentes étapes du pressage

2. ETAPE DE FILTRATION

La description de cette première phase est souvent bien représentée par l'équation de Ruth^[1] :

$$\frac{t}{V} = \frac{\mu \cdot \alpha \cdot \omega}{2 \cdot \Delta P \cdot A^2} \cdot V + \frac{\mu \cdot R_s}{\Delta P \cdot A} \quad (\text{I})$$

et son utilisation pour le dimensionnement ou la simulation est généralement bien admise^[1,2].

3. ETAPE DE COMPRESSION MECANIQUE

3.1. Approche globale

La description de cette seconde phase peut être réalisée au travers de relations empiriques^[2], cependant cette approche reste dans bien des cas trop peu précise et une étude plus phénoménologique s'avère nécessaire. Le problème revient généralement à résoudre un système comportant les équations suivantes :

- bilan massique sur le liquide et le solide (équation de continuité) : $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho v) = 0$ (II)

- équation de Darcy modifiée^[3] : $v_l - e \cdot v_s = \frac{1}{\mu \cdot \alpha \cdot \rho_s \cdot (1 - \varepsilon)} \left(\frac{\partial P_l}{\partial x} + \rho_l \cdot g \right)$ (III)

- bilan de quantité de mouvement : $\frac{\partial(\rho \cdot v)}{\partial t} + \nabla(\rho v \cdot v) = -\nabla \tau - \nabla P + \rho g$ (IV)

- équation de comportement mécanique du solide : $e = f(P_s, t)$ (V)

Dans le cas des boues, un certain nombre d'hypothèses simplificatrices sont couramment admises^[4] (comme par exemple de considérer constantes les propriétés physiques du solide et du liquide) afin de réduire les équations II et IV respectivement aux expressions suivantes :

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{\partial(\varepsilon \cdot v_l)}{\partial x} = 0 \quad (\text{VI})$$

et
$$\frac{\partial P_l}{\partial x} + \frac{\partial P_s}{\partial x} = 0 \quad (\text{VII})$$

Pour l'équation de comportement V deux cas sont à distinguer en fonction de la boue à traiter.

■ Cas d'une boue élastique

Dans ce premier cas l'équation de comportement relie la pression P_s sur le solide et le taux de vide par un paramètre constant :

$$\frac{\partial P_s}{\partial e} = \beta$$

(VIII)

En regroupant cette expression avec les équations précédentes on peut décrire la phase de compression par une relation de type diffusif :

$$\frac{\partial P_s}{\partial t} = Ce \frac{\partial^2 P_s}{\partial t^2} \quad \text{avec} \quad Ce = \frac{1}{\mu \cdot \alpha \cdot \beta \cdot \rho_s (1+e)} \quad (\text{IX})$$

La résolution analytique de cette équation différentielle permet, en supposant Ce constant et un profil sinusoïdal de la pression P_s en fin de phase de filtration^[5], d'obtenir une solution assez simple (modèle de Terzaghi)^[6,7] :

$$Uc = \frac{L_i - L}{L_i - L_\infty} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi^2 Ce}{4\omega_0^2} \cdot t\right) \quad (\text{X})$$

Cette relation permet un calcul relativement fiable du temps de compression nécessaire à l'obtention d'une siccité définie, et donc un bon dimensionnement des équipements de pressage pour des boues élastiques (type boue de PVC - figure 2- ou de polystyrène). La démarche adoptée est alors la suivante ; d'après des essais expérimentaux effectués avec une cellule de filtration - compression on peut connaître l'évolution de l'épaisseur du gâteau et donc de Uc en fonction du temps. En utilisant le modèle de Terzaghi on estime une valeur de Ce correspondant à la boue étudiée. Le modèle ainsi paramétré nous donne le temps de compression nécessaire pour obtenir la siccité souhaitée (c'est à dire un Uc fixé).

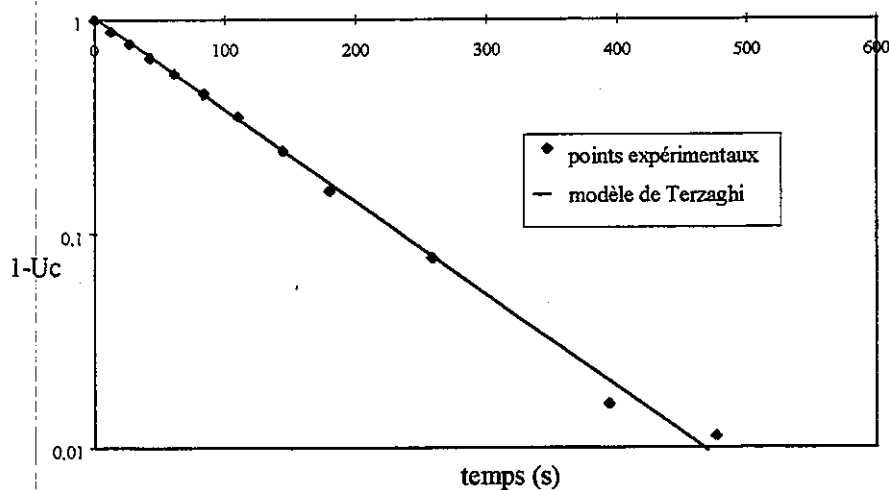


Figure 2 : Compression d'une boue de PVC, essais effectués en cellule de filtration - compression

Malgré les hypothèses simplificatrices effectuées (notamment celle qui consiste à supposer C_e constant) cette méthode de dimensionnement a jusqu'alors fourni à l'échelle industrielle des résultats satisfaisants pour les boues physicochimiques.

■ Cas d'une boue viscoélastique

Pour ce cas SHIRATO^[6,7] propose un modèle semi empirique dans lequel il assimile le comportement rhéologique du gâteau en compression à celui d'un ressort en série avec un module de Kelvin-Voigt (figure 3) :

$$U_c = \frac{L_i - L}{L_i - L_\infty} = (1 - B) \left[1 - \exp\left(\frac{\pi^2 C_e}{4\omega_0^2} \cdot t\right) \right] + B \left[1 - \exp(\eta \cdot t) \right] \quad (XI)$$

Dans cette expression Shirato considère que la compression s'effectue en deux temps : une compression élastique, qu'il appelle primaire suivie d'une compression viscoélastique dite secondaire. Le coefficient B décrit la répartition entre ces deux phases, C_e correspond à l'élasticité de la boue en compression primaire et η est le rapport $\frac{E}{G}$.

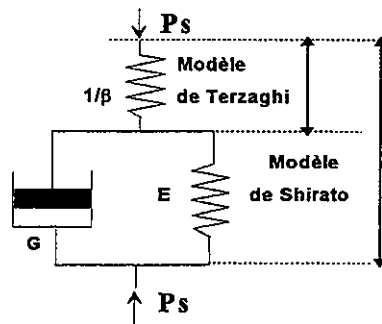


Figure 3 : Schéma du module rhéologique utilisé par Shirato

Cette relation dite de Shirato s'applique bien aux boues activées issues de station d'épuration^[8] (figure 4). Elle permet, moyennant l'estimation des trois paramètres η , B et C_e , un dimensionnement des équipements industriels.

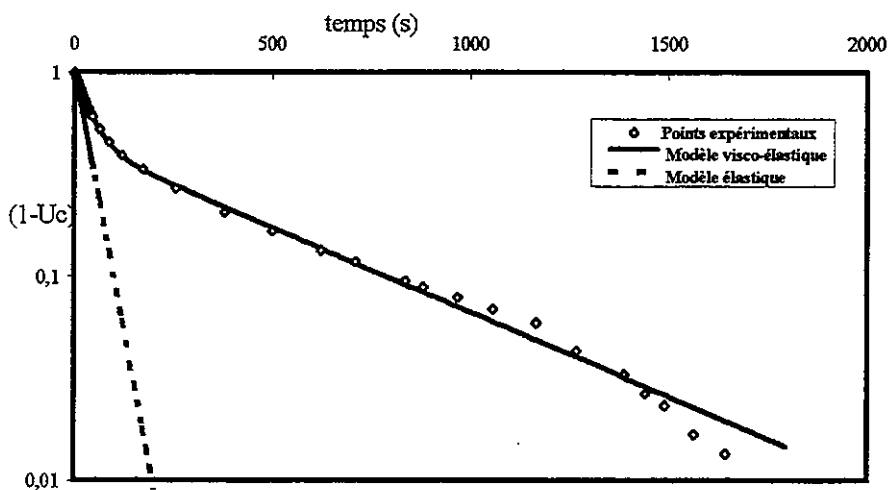


Figure 4 : Compression d'une boue activée, essais effectués en cellule de filtration - compression

32. Approche locale

Pour certaines filières de traitement, comme par exemple le couplage en série d'une déshydratation mécanique et d'un séchage thermique il peut être intéressant d'avoir une approche locale de l'étape de compression, afin de connaître notamment le profil de porosité dans le gâteau en fin de pressage (c'est à dire à l'entrée du procédé de séchage). On peut répondre à ce type de problème en utilisant une équation rhéologique classique : $\gamma = f(\tau, t)$ pour laquelle on assimile P_s à une contrainte et le taux de vide à une déformation. La résolution du système comprenant cette fonction rhéologique et les équations II, VI et VII nécessite alors l'utilisation de méthodes numériques.

Des travaux ont déjà été réalisés dans ce domaine^[9,10] sur des boues activées de station d'épuration. Ils utilisent un schéma rhéologique du type de celui mentionné par Shirato^[6] (figure 3), dans lequel ils considèrent que les coefficients $1/\beta$, E et G varient avec le degré de pressage de la boue (au cours de l'opération la boue passe de l'état de suspension à un gâteau pâteux voire fortement consolidé). Cependant la validation des modèles ainsi construits a été élaborée en calant les paramètres sur des expériences issues d'essais effectués en cellule de filtration - compression. Une confrontation de ces paramètres avec des mesures réalisées sur un rhéomètre devrait renforcer l'intérêt de cette approche et permet de mieux caractériser l'évolution "structurelle" du matériau pressé^[11]. Une analyse rhéologique relativement précise des suspensions à filtrer et des gâteaux en compression pourrait de plus révéler certaines corrélations entre le conditionnement des boues (coagulation, floculation), les caractéristiques rhéologiques et l'aptitude des boues pour le pressage^[12].

4. CONCLUSION

Les modèles actuellement utilisés pour représenter la déshydratation mécanique des boues résiduelles, par pressage donnent des résultats globalement satisfaisants. Cependant ceux-ci nécessitent certaines simplifications assez sévères (par exemple Ce constant) et ne permettent pas d'avoir une approche locale de la structure du gâteau en fin de compression. Pour répondre à cette question il semble donc intéressant d'aborder ce problème en y intégrant une analyse rhéologique des boues. Cette analyse pourrait aussi par ailleurs permettre de mieux caractériser, a priori, l'aptitude d'une boue à la déshydratation mécanique et ainsi définir avec précision et sécurité les appareils ou régler une installation quand la qualité de la boue varie.

5. NOMENCLATURE

A	: surface filtrante	P	: pression
Ce	: coefficient de compression	ΔP	: pression de filtration-compression
E	: constante de raideur	R_s	: résistance du support filtrant
e	: taux de vide $e = \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon}$	t	: temps
G	: coefficient de frottement visqueux	Uc	: taux de compression
g	: accélération de la pesanteur	V	: volume de filtrat
L	: hauteur du piston	v	: vitesse

lettres grecques

α	: résistance spécifique de filtration
ε	: porosité
γ	: déformation
η	: coefficient de consolidation Π^{aire}
μ	: viscosité du filtrat
τ	: contrainte
ω	: masse de gâteau sec par unité de volume de filtrat
ω_0	: charge initiale

indices

i	: initial
l	: liquide
s	: solide

5. REFERENCES

- [1] Rushton A., Ward A.S., Holdich R.G (1996) Solid-liquid filtration and separation technology, *VCH Publishers*.
- [2] Tarleton E.S., Wakeman R. J. (1994) The simulation, modelling and sizing of pressure filters, *Filt. And Sep* 31 (4), 393-397.
- [3] Shirato M., Sambuichi M., Kato H., Aragaki T. (1969) Internal flow mechanism in filter cakes, *AICHE J.* 15 (3), 405-409.
- [4] Kamst G.F (1995) Filtration and expression of palm oil slurries as a part of the dry fractionation process, PhD thesis, Delft University Press.
- [5] Shirato M., Murase T., Negawa M., Senad T. (1970) Fundamental studies of expression under variable pressure, *J. Chem. Eng. Japan* 3 (1), 105-112.
- [6] Shirato M., Murase T., Iwata M., Nakatsuka S. (1986) The Terzaghi-Voigt combined model for constant pressure consolidation of filter cakes and homogeneous semi-solid materials, *Chem. Eng. Sci.* 41 (12), 3213-3218.
- [7] Rebouillat S., Leclerc D, Baluais G. (1985) La déshydratation par filtration pressage. Modélisation de la compression unidirectionnelle, *Entropie* 121, 13-29.
- [8] Leclerc D, Minery E (1980) Comparaison du comportement des boues floculées et non floculées lors de leur déshydratation par compression mécanique, *Tribune Cebedeau* 443 (3), 441-449.
- [9] La Heij E.J. (1994) An analysis of sludge filtration and expression, PhD thesis, Eindhoven University of Technology.
- [10] La Heij E.J, Kerkhof P.J., Herwijn A.J., Coumans W.J. (1996) Fundamental aspects of sludge filtration and expression, *Wat. Res.* 30 (3), 697-703.
- [11] Sherwood J.D. (1997) Initial and final stages of compressible filtercake compaction, *AICHE J.* 43 (6), 1488-1493.
- [12] Kozicki W., Kuang P.Q. (1994) Cake filtration of suspensions in viscoelastic fluids, *Canadian J. Chem. Eng.* 72, 828-839.

[

INFLUENCE DE L'ÉTÊTAGE ET DES ULTRAVIOLETS SUR LA RHÉOLOGIE DES ÉMULSIONS INVERSES EAU/PÉTROLE

N. Aomari, R.Gaudu, A.Omari

Laboratoire MASTER-ENSCPB, Avenue Pey-Berland, BP 108, 33402 Talence Cedex

Résumé

La rhéologie des émulsions inverses eau/pétrole dépend grandement des propriétés pétrochimiques du brut utilisé. Dans le présent article, nous considérons les influences de l'étêtage et des ultraviolets sur ces propriétés et leurs conséquences sur les émulsions inverses et concentrées à la base de ces bruts. Nous montrons que l'étêtage, comme le rayonnement ultraviolet, accroît les caractères visqueux et élastiques des émulsions. Cependant, l'influence des UV semble s'estomper pour les durées d'exposition élevées. Les différentes modifications rhéologiques sont expliquées sur la base des transformations physiques et chimiques que subissent les échantillons des bruts utilisés.

Abstract

In the present paper, we deal with the modifications of rheological properties of concentrated water in crude oil emulsions that result from chemical and physical transformations which the crude oil undergoes. These transformations are subsequent to topping temperature and exposure to UV rays process. We show that viscoelastic properties are enhanced as the topping temperature and exposure time are increased. However for longest exposure times, the influence of UV rays seems to vanish. Finally, we attempt to link the observed modifications of emulsion rheology to actual chemical and physical properties of oil samples.

Introduction

Les émulsions eau/pétrole sont d'un grand intérêt dans bon nombre d'applications industrielles. Parmi ces applications figurent les procédés de lutte contre les pollutions accidentelles du milieu

marin par le déversement de pétrole et l'on parle de marée noire [1] [2] [3] [4]. Sous l'action de diverses influences climatiques, se forme en surface des émulsions inverses eau de mer dans le pétrole brut. La stratégie d'intervention alors adoptée dépend de l'état de l'émulsion formée[1]. Cet état lui-même dépend du degré de vieillissement du pétrole au cours du temps durant lequel sa température s'élève et subit des photo-oxydations sous l'action du rayonnement solaire[5] [6]. Le résultat de ces processus est la modification des propriétés physiques et chimiques du brut; laquelle modification influence en conséquence l'état de l'émulsion [7].

En laboratoire, le vieillissement du brut est simulé selon des protocoles précis permettant de reproduire le processus naturel dans des conditions climatiques moyennes. Ainsi le brut subit séparément une opération d'étêtage par chauffage jusqu'à la température voulue avant de subir une exposition à un rayonnement ultraviolet pour une durée déterminée. Les bruts ainsi obtenus sont ensuite analysés par HPLC selon un protocole normalisé pour déterminer leurs caractéristiques pétrochimiques. Etant donnée la complexité du matériau pétrole due au grand nombre de composés constitutifs, ceux-ci sont regroupés en classes. Parmi ces classes on trouve les saturés, les composés aromatiques, les composés acides, les asphaltènes, les résines et les cires. Ces types de composés se distinguent entre eux par la nature de la liaison chimique, les fonctions qu'ils possèdent et la masse moléculaire. Naturellement, le rôle joué par chaque type de composé est différent mais dans le domaine des émulsions le plus important d'entre eux concerne les propriétés tensioactives [8] [9]. Le vieillissement du pétrole et les processus qui l'accompagnent affectent sa teneur en tel ou tel constituant de façon sélective, modifiant le comportement global de l'ensemble. Une abondante littérature existe sur ce sujet et dont quelques aspects sont développés plus loin.

La présente étude a pour objet de corréler et tenter de quantifier l'incidence du vieillissement du brut sur les propriétés des émulsions eau/pétrole. Les émulsions considérées sont des émulsions très concentrées appelées aussi "mousse au chocolat" et nous nous intéressons essentiellement à leurs propriétés rhéologiques.

Matériel et méthodes

Le pétrole utilisé dans cette étude est un Brut Arabe Léger (BAL) lequel est dans un premier temps étêté avant d'être soumis à un rayonnement ultraviolet pour une durée déterminée mais les différents protocoles suivis ne seront pas développés ici. Les températures d'étêtage retenues sont 150, 200 et 250°C et les durées d'exposition aux ultraviolets sont de 4 et 8 heures. Un échantillon supplémentaire étêté à 250°C, exposé pendant 24 heures aux UV et enrichi en asphaltènes est également considéré.

La plupart de ces échantillons sont ensuite analysés par HPLC pour déterminer la proportion des diverses familles de composés présents. Leurs densités et leurs viscosités sont aussi mesurées. L'eau utilisée est une eau de mer simplifiée consistant en une eau distillée contenant 30 g/l de $NaCl$ et 3 g/l de $CaCl_2$, dont le pH est d'environ 8,5. La tension interfaciale entre les différentes huiles et l'eau est mesurée par la méthode de la goutte pesée.

Les émulsions d'eau dans l'huile sont préparées suivant un protocole dont la description détaillée a été publiée antérieurement [10]. Elles contiennent 82% en volume d'eau et leur examen au microscope optique montre qu'elles sont relativement polydisperses. Le diamètre moyen des gouttelettes est ensuite mesuré au moyen d'un granulomètre laser et les propriétés viscoélastiques des émulsions en cisaillement sont mesurées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée Carri-Med CSL100. La présentation et la discussion des résultats obtenus sont l'objet de la partie suivante.

Résultats et discussion

L'ensemble des résultats concernant les propriétés chimiques et physiques des huiles utilisées sont regroupés dans le tableau ci-dessous. D'après ces résultats nous constatons que l'étêtage et les UV modifient les caractéristiques et les propriétés du brut mais la nature et l'ampleur de ces modifications diffèrent.

Table 1: Influence de l'étêtage et des ultraviolets sur les propriétés physico-chimiques de certaines huiles

	BAL150			BAL200			BAL250		
	0h UV	4h UV	8h UV	0h UV	4h UV	8h UV	0h UV	4h UV	8h UV
Densité (g/cm^3)	0.866	0.889	0.896	0.894	0.901	0.903	0.912	0.915	0.916
Viscosité (mPa.s)	9.36	27.19	38.06	26.91	53.41	81.32	111.1	195.3	209.9
Tension interfaciale (mN/m)	48.8	14.3	7.7	33.25	-	14	49.7	14.6	-
\bar{d} des gouttelettes à j+1 (μm)	7.94	6.49	6.28	7.44	6.37	5.75	3.35	3.27	3.15
Indice d'acide	1.45	1.78	1.97	2.88	3.61	3.41	3.47	3.27	3.15
% asphaltène	3	3.6	3.7	3.5	4.1	3.8	3.7	3.67	3.79
% résines	4.8	5.1	11.5	-	7.4	6.5	7.1	9.5	6.7
% aromatiques	60.1	47.1	51.2	59.1	45.3	49.8	54.6	51.2	51.5
% saturés	38.2	43.6	35.8	34.5	43.2	39.9	34.6	35.4	37.8

L'étêtage provoque l'augmentation de la densité de l'huile et de sa viscosité dans des proportions qui sont importantes pour les températures inférieures à 200°C et modérées au delà. Les teneurs de l'huile en composés aromatiques, en asphaltènes et en résines augmentent également sous l'effet de l'étêtage alors que la teneur en composés saturés diminue. Ces observations

sont attendues dans la mesure où l'élévation de la température conduit à l'évaporation des fractions les plus volatiles comme les composés saturés et certains composés aromatiques [11]. Ces derniers, à l'inverse des premiers, sont sujets à l'évaporation lorsque la température est très élevée. À la suite de ce processus d'étêtage, la proportion des autres composés tels les résines et les asphaltènes augmente induisant une légère diminution de la tension interfaciale eau/huile.

Les ultraviolets modifient eux aussi la composition des brut mais par un processus différent de l'étêtage [12] [13]. L'action des UV porte principalement sur les composés aromatiques dont les cycles sont rompus pour créer des composés acides. Les composés aromatiques généralement incriminés dans ce processus sont les plus simples avec 1 ou 2 cycles alors que les plus complexes sont peu affectés [6]. On notera que pour une température d'étêtage donnée, le produit de la concentration en aromatiques et de l'indice d'acide est quasi constant, quelle que soit la durée d'exposition aux UV. D'autre part l'essentiel de la transformation de l'huile par les UV se produit aux premières heures d'exposition. On remarquera aussi que la transformation de l'huile durant ce processus est d'autant plus notable que la température d'étêtage est faible car la teneur primitive de l'huile en aromatiques est dans ce cas plus élevée. Cela dit, les composés acides formés sous l'action des ultraviolets sont connus pour leurs propriétés de surface [5]. Ajouté à l'accroissement de la teneur de l'huile en résines et en asphaltènes comme lors de l'étêtage, cet effet induit une diminution substantielle de la tension interfaciale eau/huile [7].

Les émulsions eau/pétrole sont très concentrées et contiennent 82% d'eau en volume et sont donc douées de propriétés viscoélastiques marquées.

Viscosité

À la fraction volumique considérée, les émulsions préparées possèdent un comportement rhéofluifiant sur toute la gamme de gradients de cisaillement explorée. Pour comparer les résultats obtenus, des grandeurs normées sont adoptées. Ainsi la viscosité relative η_r divisée par le rapport σ/a est représentée en fonction de $\eta_s \dot{\gamma}$. σ est la tension interfaciale eau/huile, a le rayon moyen des gouttelettes et η_s la viscosité de la phase continue. La quantité $\eta_s \dot{\gamma}$ représente elle, la contrainte de cisaillement appliquée aux interfaces. Pour des systèmes simples, cette représentation montre que l'ensemble des résultats se retrouvent sur une même courbe maîtresse lorsque la fraction volumique, la viscosité de la phase continue ou la quantité de tensioactif sont modifiées [14]. Nos résultats expérimentaux laissent apparaître que cela cesse d'être vrai pour des systèmes complexes comme le nôtre. La figure 1 montre l'influence de l'étêtage et la figure 2-a montre l'influence de la durée d'exposition aux UV, pour une même température d'étêtage.

En ce qui concerne l'influence de l'étêtage, nous constatons qu'à contrainte appliquée donnée, $\eta_r/\sigma/a$ augmente avec la température d'étêtage. Cette augmentation est attribuée à une plus

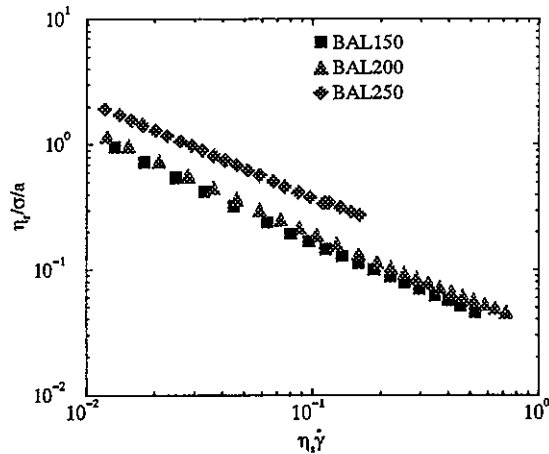


Figure 1: Influence de la température d'étêtage sur la viscosité des émulsions

grande viscosité du film interfacial, lorsque la température d'étêtage augmente. Comme nous l'avons vu plus haut, l'étêtage conduit essentiellement à une hausse de la teneur de l'huile en asphaltènes et en résines. Il est admis que les résines sont les principaux responsables de la baisse de la tension interfaciale aux pH alcalins, mais aussi forment des micelles en présence des asphaltènes dans lesquelles ceux-ci occupent le centre [7] [8]. L'existence de ces structures aux interfaces conduit à :

- une augmentation de la viscosité interfaciale par la présence de structures plus complexes aux interfaces.

- une diminution de la viscosité suite à une rigidification de l'interface due aux asphaltènes.

Cette rigidification produit une diminution de la viscosité en diminuant la circulation interne dans les goutelettes.

Dans le cas présent, la première contribution semble dominer la seconde.

S'agissant de l'influence qu'a le rayonnement ultraviolet sur la viscosité des émulsions, les résultats sont représentés sur les figures 2-a et 2-b. La figure 2-a correspondant à une température d'étêtage de 150°C montre qu'à cette température, l'exposition aux UV conduit à une augmentation notable de la viscosité de l'émulsion aux temps courts et reste inchangée aux temps longs. Pour une température plus élevée (voir figure 2-b) l'influence des UV est imperceptible quelle que soit la durée d'exposition. Ces observations sont en accord avec les analyses des bruts ci-dessus. Rappelons que pour les faibles températures d'étêtage, les UV transforment certains composés aromatiques en composés acides [6], d'où une baisse de la tension interfaciale, et une hausse de la teneur de l'huile en résines et en asphaltènes. Aux températures les plus élevées, ces modifications sont moins importantes et la quantité $\eta_r/\sigma/a$ reste alors inchangée. La figure

2-b laisse apparaître que la quantité d'asphaltènes ajoutée n'est pas suffisante pour modifier significativement les résultats.

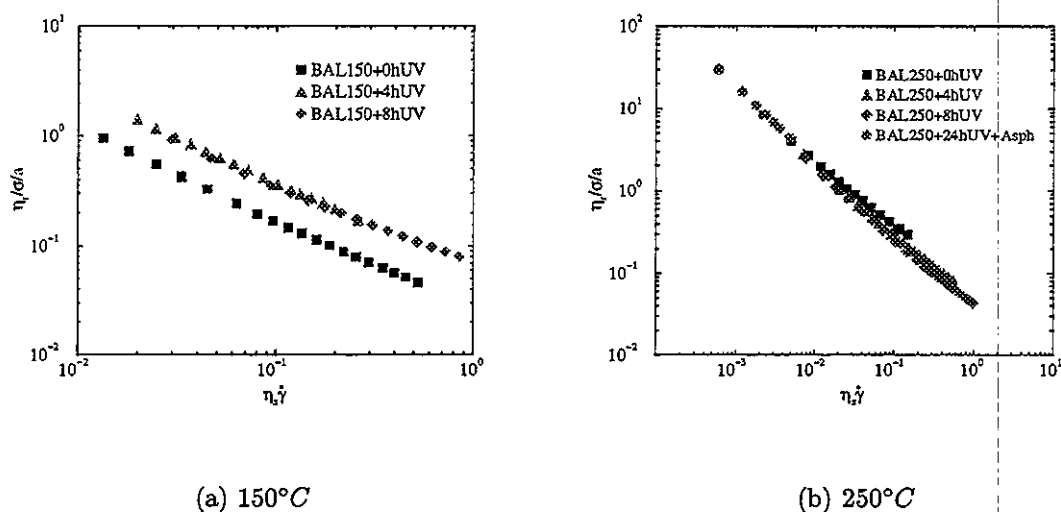


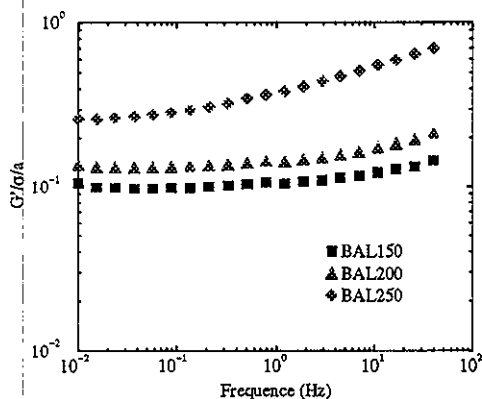
Figure 2: Influence de la durée d'exposition sur la viscosité normée des émulsions préparées avec un BAL étêté à 150 et 250°C.

Viscoélasticité

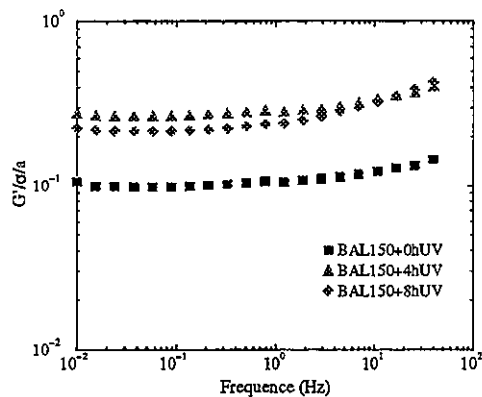
Des mesures d'élasticité en cisaillement harmonique ont été menées parallèlement aux mesures de viscosité. Là encore le module élastique est normalisé et les résultats sont représentés en termes de $G'/\sigma/a$ en fonction de la fréquence. Toutes les émulsions considérées ont naturellement un caractère élastique prononcé et un plateau hookien étendu, étant donnée leur fraction volumique. Les influences respectives de l'étêtage des huiles et des UV sur la rhéologie des émulsions observées à travers leurs viscosités en cisaillement permanent sont confirmées par la mesure de leur élasticité. Cette élasticité est le résultat des interactions entre les espèces présentes dans le film interfacial et dépend donc de leurs types et leurs concentrations respectives.

L'augmentation de la température d'étêtage accroît simplement la teneur des huiles en résines et en asphaltènes dont la présence aux interfaces conduit à la rigidification du film interfacial et de là, une augmentation de l'élasticité du système (figure 3-a).

La figure 3-b montre l'influence de la durée d'exposition aux UV sur l'élasticité de l'émulsion pour une température d'étêtage de 150°C. Là encore nous constatons que l'élasticité croît pour les faibles durées d'exposition et varie peu pour les durées plus longues, en accord avec les résultats des analyses des huiles et les résultats de viscosité. Par ailleurs, les résultats correspondant



(a) étêtage



(b) exposition aux UV

Figure 3: Influence de la température d'étêtage et de la durée d'exposition sur le module élastique normé des émulsions préparées avec un BAL étêté à 150°C.

à la température d'étêtage de 250°C mais non montrés ici, confirment les résultats en viscosité donnés sur la figure 2-b.

Néanmoins pour dégager des conclusions plus pertinentes, il conviendrait de normaliser l'axe des abscisses en multipliant la fréquence par la viscosité de la phase continue et surtout de procéder à des mesures à des fréquences plus élevées. Ceci permettrait de se faire une idée plus précise du type des espèces présentes aux interfaces au moyen de leur mode de relaxation.

Enfin, il convient de souligner que si l'accord est constaté entre nos résultats rhéologiques, les analyses des bruts et les éléments de la littérature, celui-ci n'est que qualitatif. Dans ces conditions un plus grand nombre d'échantillons est nécessaire pour tenter de relier quantitativement la rhéologie des émulsions et l'évolution de la composition des brut en fonction de la température d'étêtage et la durée d'exposition au rayonnement ultraviolet.

References

- [1] J. McDougall, R.H. Jenkins, S.J.W. Grison and U. Heriot-Watt, *The formation of emulsions at marine oil spills and the implications for response strategies*, SPE 23370, 437-443, 1991.
- [2] T. Thingstad, B. Pengerud, *The formation of "chocolate mousse" from Statfjord crude oil and sea water*, Marine Pollution Bulletin, 14(6):214-216, 1983.

- [3] G. D. M. Mackay, A. Y. Mclean, O. J. Betancourt et J. Johnson, *The formation of water-in-oil emulsions subsequent to an oil spill*, Journal of the Institute of Petroleum, 59(568):164-172, 1973.
- [4] J. Lamathe, *Sur le mécanisme de formation des émulsions d'eau de mer dans le pétrole lors des marées noires*, C. R. Acad. Sc. Paris, 295:301-304, 1982.
- [5] J. Lamathe, *Évolution physico-chimique du pétrole par photo-oxydation*, thèse de doctorat, Université Paris VI, Novembre 1983.
- [6] J. Ducreux, F. Berthou et G. Bodennec, *Étude du vieillissement d'un pétrole brut répandu à la surface de l'eau de mer dans les conditions naturelles*, Intern. J. Environ. Chem., 24:85-111, 1986.
- [7] E. J. Johansen, T. Lund, M. Skjæröv, J. Sjöblom, H. Söderlund et G. Boström, *Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf: Part I- Formation, Characterization and stability correlations*, Colloids and Surfaces, 34:353-370, 1988/89.
- [8] S. Acevedo, *Isolation and characterization of natural surfactants present in extra heavy crude oils*, Journal of Dispersion Science and Technology, 51(1):1-18, 1984.
- [9] S. Acevedo, G. Escobar, L. B. Gutiérrez et H. Rivas, *Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes: role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water-in-crude-oil emulsions*, Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 71:65-71, 1993.
- [10] N. Aomari, R. Gaudu, F. Cabioc'h et A. Omari, *Rheology of water in crude oil emulsions*, Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects, 139:13-20, 1998.
- [11] P. S. Daling, P. J. Brandvik, D. Mackay et Ø. Johansen, *Characterization of crude oils for environmental purposes*, Oil in Chemical Pollution, 7:199-224, 1990.
- [12] J. Albaigés et R. Cuberes, *On the degradation of petroleum residues in the marine environment*, Chemosphere, 9:539-545, 1980.
- [13] K. Tjessem, O. Kobberstad et A. Aaberg, *Photochemically induced interactions in Ekofisk crude oil*, Chemosphere, 12(11/12):1395-1406, 1983.
- [14] Y. Otsubo et R. K. Prud'homme, *Rheology of oil-in-water emulsions*, Rheologica Acta, 33:29-37, 1994.

CARACTERISATION MECANIQUE DE BOUES DE FORAGE EN ECOULEMENT TRANSITOIRE OU ETABLI

A. Besq*, Ph. Monnet *, A. Pantet**

* Laboratoire d'Etudes d'Aérodynamiques, 40 Av. du Recteur Pineau 86022 Poitiers

** Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Poitiers, 40 Av. du Recteur Pineau 86022 Poitiers

RESUME

Le comportement mécanique des systèmes eau-argile utilisés couramment comme fluides de forage dans les activités du génie civil est examiné dans cet article. Deux situations d'écoulements en conduites, avec des conditions matérielles analogues à celles rencontrées sur les chantiers de forage, ont été considérées. La première concerne une phase de démarrage où les propriétés de seuil et de thixotropie se manifestent fortement, la seconde correspond à une phase établie sur laquelle nous étudions la relation pression-débit. Parallèlement, les propriétés rhéologiques du fluide sont déterminées. Elles permettent d'approcher l'hydraulique du forage par une simulation simple.

RESUMEN

Este artículo trata sobre el estudio del comportamiento mecánico de los sistemas agua-arcilla usados comúnmente como fluidos de perforación en ingeniería civil. Se consideraron dos casos en lo que concierne al flujo dentro del conducto; en ambos casos, las condiciones materiales son análogas encontradas en una instalación de perforación. El primero concierne a una fase de establecimiento en la cual las propiedades del punto de flujo y las de la tixotropía se ponen fuertemente de manifiesto, y el segundo corresponde a una fase estable durante la cual estudiamos la relación entre el caudal y la presión. Paralelamente, se determinaron las propiedades reológicas del fluido, propiedades que permiten aproximarse de la hidráulica de la perforación gracias a una simulación simple.

I. INTRODUCTION

Les techniques sans tranchée (microtunnelier, forage dirigé) qui permettent de faire passer sous terre des conduites sans pratiquer de tranchée, connaissent un développement rapide depuis dix ans. Ces techniques ouvrent des perspectives nouvelles en terme d'installation ou de réhabilitation des réseaux de services publics.

La réussite d'un forage et sa difficulté dépendent pour une large part des propriétés du fluide de forage, une boue de bentonite plus ou moins additionnée de polymères et de produits minéraux ou organiques. Cette boue doit principalement maintenir les déblais (cuttings) en suspension, les évacuer vers l'extérieur et nettoyer le tunnel, mais aussi consolider le tunnel et améliorer sa stabilité en réalisant un chemisage des parois (cake). Elle participe également au forage par le délitement et la désagrégation du terrain. Dans le cas de l'utilisation de moteur à boue, elle entraîne la turbine hydraulique (de type Moineau) en convertissant le débit en vitesse et le différentiel de pression en couple.

Suite à ces travaux d'excavation, la boue est recyclée. Elle subit un traitement mécanique (dessablage, hydrocyclonage) suivi d'une régénération avec de la boue mère. En fin de chantier, les déchets sont évacués en décharge. Ce travail sur l'optimisation des conditions d'utilisation de la boue s'inscrit dans le cadre du projet national MICROTUNNELS, piloté par la F.S.T.T. (Comité Français pour les Travaux sans Tranchée).

Nous présentons dans cet article, les conditions d'écoulement (en phase de démarrage et en régime permanent) en conduite cylindrique circulaire d'une boue bentonitique de type industriel dont nous avons préalablement déterminé les propriétés physico-chimiques et mécaniques.

II. Le matériau minéral

Le matériau employé au cours de cette étude est de la bentonite VOLCLAY qui diffère de celles utilisées lors de précédentes études [1] par son faible taux d'impuretés (3 % seulement de fraction supra 50 μm).

Les différents essais minéralogiques (diffraction de rayons X, microscopie électronique à balayage, analyses chimiques...) ont montré que la poudre brute est une montmorillonite sodique dans une proportion de 88 % environ. La taille de ces particules est inférieure à 2 μm .

Les valeurs des mesures de surface active (585 m^2/g) et de Capacité d'Echange Cationique (64 meq/100 g) confirment cette détermination.

III. Propriétés rhéologiques et de filtration des suspensions

Le mode de préparation étant très influent sur les propriétés des systèmes, le même protocole a toujours été observé : mélange de l'argile avec de l'eau distillée sous agitation pendant 30 mn, puis maturation de 24 h au repos. Le pH des suspensions fabriquées est constant et égal à 10.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur un rhéomètre à contrainte imposée (Stresstech) en géométrie à cylindres coaxiaux. L'ensemble des essais a été effectué à une température de 20°C. Un film d'huile de silicone H41 V5 a été déposé sur la surface libre pour éviter les problèmes d'évaporation.

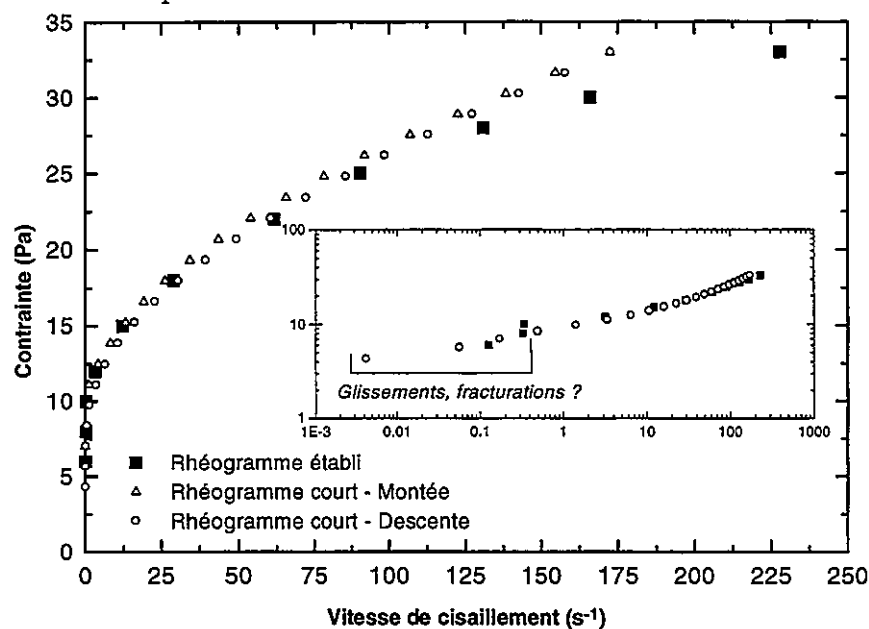


Figure 1 : Rhéogramme établi et rhéogramme court pour une suspension stable dans le temps et dosée à 80 g/l.

Les rhéogrammes à l'équilibre ont été obtenus en suivant la relaxation de la vitesse de cisaillement, après un précisaillement de 5 mn à 300 s^{-1} , pour différentes contraintes imposées, inférieures à celle du précisaillement.

Les rhéogrammes courts ont été développés pour analyser le comportement des échantillons prélevés dans la conduite d'essai et suivre leur évolution temporelle. Le fluide est précisaillement pendant 4 mn à 100 s^{-1} puis soumis à 15 échelons de contrainte par valeurs croissantes puis décroissantes sur une durée de 30 mn. Bien que ce protocole n'assure pas parfaitement l'établissement de l'écoulement, on peut constater sur la Figure 1 que les résultats sont en bon accord avec ceux des rhéogrammes à l'équilibre, la durée totale de l'essai étant 25 fois moins importante. Classiquement [2], ces rhéogrammes montrent l'existence d'un seuil d'écoulement, d'une zone de fluidification rapide associée à la rupture des floes et d'un plateau

quasi newtonien pour les plus forts gradients de vitesse. Les essais aux bas cisaillements peuvent être perturbés par des phénomènes de glissement pariétal ou de fracturation [3].

Le filtre presse est un système de filtration statique réalisé selon la norme API (American Petroleum Industry). La boue est filtrée pendant 30mn sous une pression de 7 bars, la mesure de l'épaisseur du cake d'argile obtenu et du volume de filtrat permet de caractériser la capacité de filtration du cake.

Les résultats des essais, réalisés pour trois concentrations, sont présentés dans le Tableau 1.

Les valeurs obtenues indiquent que la capacité de filtration est d'autant plus faible que la concentration est élevée. Le dosage à 80 g/l correspond aux exigences "habituelles" du terrain (E_p de 1 à 2 mm, $V_f < 20$ ml).

C (g/l)	E_p : Epaisseur cake (mm)	V_f : Volume filtrat (ml)
20	1,5	43,5
40	2	28,5
80	2,5	16,5

Tableau 1 : Résultats des essais au filtre presse.

IV. Dispositif expérimental et moyens de mesure

Le dispositif expérimental est un réseau semi-ouvert de conduites cylindriques circulaires situées dans le plan vertical (Figure 2). Les tronçons de circulation TC1 et TC2 sont instrumentés de capteurs de pression à membrane affleurante DRUCK PDCR81 afin de mesurer l'évolution de la pression, les valeurs étant référencées par rapport à celles du fluide au repos. Le suivi de la température est assuré à l'aide d'un thermomètre TESTOTERM 9010.

L'écoulement est généré à l'aide d'une pompe Moineau PRF2M dont la vitesse de rotation est fixée par l'intermédiaire d'un variateur de fréquence. Le débit est déterminé à l'aide d'un débitmètre électromagnétique ROSE-MOUNT 8711. Cette installation, proche du concept industriel, diffère donc des dispositifs à pression ou débit imposé généralement rencontrés dans la littérature [4,5].

Les profils de vitesses ont été déterminés à l'aide d'un vélocimètre ultrasonore à émission pulsée (DOP 1000 de Signal Processing). Il est constitué d'une sonde émetrice-réceptrice (placée 5 cm avant le capteur de pression aval du tronçon de circulation) et d'un système d'acquisition et de traitement du signal. Les échos reçus par la sonde entre deux émissions renferment des informations sur les positions des parois du conduit (onde réfléchi) et la vitesse des particules traversant le faisceau ultrasonore (onde rétrodiffusée) sous la forme d'une différence de fréquence (fréquence Doppler) du signal reçu par rapport au signal émis.

Un PC équipé d'une carte d'acquisition, dotée de sorties analogiques, réalise les acquisitions de débit, de pression de température et pilote la pompe et le vélocimètre,

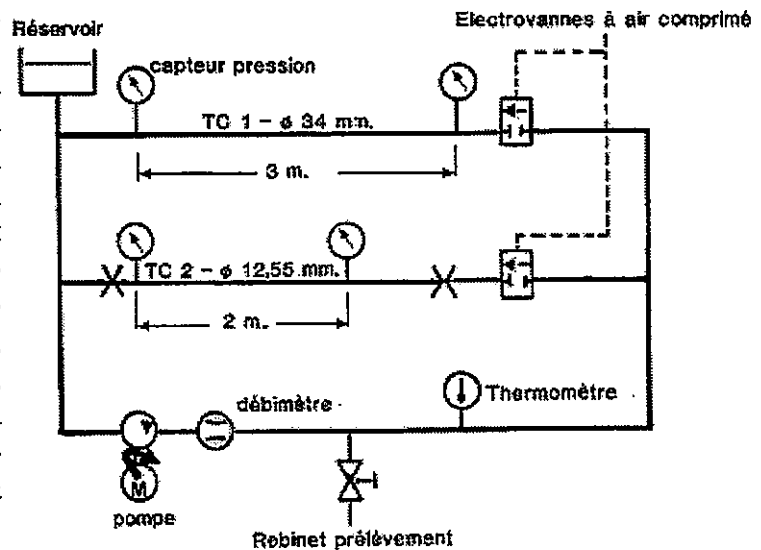


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental.

synchronisant ainsi l'échantillonnage des profils et des différents signaux délivrés avec la mise en route de la pompe.

Le Tableau 2 regroupe les précisions de mesure des instruments utilisés.

Instrument	TC1	TC2
Capteurs pression PDCR 81	0,35 mbar (E.M. 0-350 mbar)	1 mbar (E.M. 0-1000 mbar)
Débitmètre	9.10^{-4} l/s	
Thermomètre	0,5 °C	
Vélocimètre	résolution spatiale : 0,3 mm	
	$u_{\max}=184$ mm/s - $\Delta u=1,44$ mm/s	$u_{\max}=368$ mm/s - $\Delta u=2,88$ mm/s

Tableau 2 : Précision des instruments utilisés.

V. Résultats expérimentaux

Les résultats présentés ici concernent une suspension dosée à 60 g/l ($\rho=1034$ kg/m³). La symétrie des profils ayant été vérifiée, seules les évolutions des moitiés de profils seront discutées.

V. 1. PARAMETRES ADIMENSIONNELS

- $t^* = \frac{\mathcal{V}(t)}{\mathcal{V}_f}$ où $\mathcal{V}(t)$ est le volume total de fluide entraîné par la pompe à l'instant t , et \mathcal{V}_f est le volume de fluide en circulation. t^* définit donc le nombre de passages à travers la pompe.
- $r^* = \frac{r}{R}$, r étant le paramètre d'espace et R le rayon de la conduite.
- $u^* = \frac{S}{Q}u$, S étant la section de la conduite et Q le débit volumique.

V. 2. ETUDE DE L'ETABLISSEMENT

Pour ce type d'essai, le fluide préalablement déstructuré dans les canalisations puis laissé au repos pendant 17 h, est mis en écoulement pour un régime de pompe donné. La Figure 3 rapportant l'évolution du débit et de la perte de pression unitaire dans le tronçon TC2 révèle un établissement en 4 étapes.

La première phase ($t^* < 2.10^{-3}$) correspond à une augmentation de la pression associée à des valeurs de débit très faibles dans la conduite (1% du débit établi) et à un débit de fuite élevé dans la pompe. Elle traduit l'existence d'un seuil de contrainte. Un phénomène analogue a été observé par Nouar [4].

Ensuite, jusqu'à $t^*=0,41$, ΔP et Q croissent conjointement. L'état structurel du fluide circulant dans TC2 demeure pratiquement inchangé. De ce fait, l'augmentation du débit lié à l'établissement de l'écoulement dans l'ensemble de la boucle impose une augmentation de ΔP dans TC2.

A partir de $t^*=0,41$ et jusqu'à $t^*=0,44$, les deux évolutions sont marquées par un saut. Il traduit le fait que le fluide présent dans le tronçon d'étude n'est pas homogène. Le fluide déstructuré par la pompe chasse le fluide structuré, la perte de charge diminue rapidement ce qui induit en retour une augmentation du débit. A $t^*=0,44$, le régime est pratiquement établi.

La dernière phase traduit la déstructuration progressive du fluide sous cisaillement. Notre système ne permettant pas d'imposer le débit ni la pression, on constate une autorégulation inhérente au système mécanique de type Moineau. Les évolutions sont faibles et principalement dues à l'augmentation de la température.

L'évolution des profils de vitesse (Figure 4) retrace le même scénario dans les deux tronçons d'étude (TC1 et TC2). Les sauts de pression et de débit présentés précédemment dans

TC2, surviennent dans TC1 pour $0,4 \leq t^* \leq 0,7$. Ils se traduisent par une diminution du cisaillement à la paroi et de la zone plastique. Concomitamment, la vitesse axiale augmente.

Le profil des vitesses obtenu en modélisant le comportement rhéologique du fluide par une loi d'Herschel-Bulkley, présente des différences notables avec ceux mesurés une fois le régime établi dans la boucle. Cela traduit le non établissement spatio-temporel de l'écoulement dans la conduite cylindrique. Les profils de vitesse sont réalisés dans une section distante de 3,25 m de l'entrée de la conduite. Cette distance ne permet pas au fluide déstructuré dans la pompe et les singularités, de se restructurer suffisamment dans la partie centrale de la conduite où les gradients de vitesse sont faibles. Nous mesurons donc une survitesse sur l'axe, et une sous vitesse près des parois lorsque le fluide est déstructuré à l'entrée de la conduite d'essai, ce qui n'est pas le cas lorsque $t^* < 0,47$.

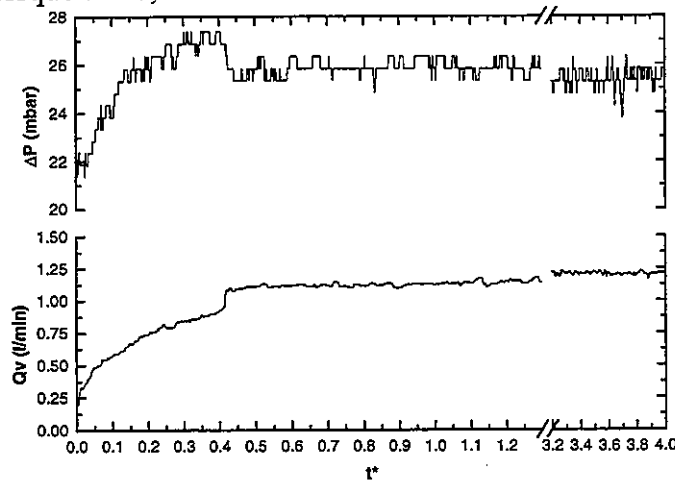


Figure 3 : Evolution de la perte de pression unitaire et du débit durant l'établissement dans TC2.

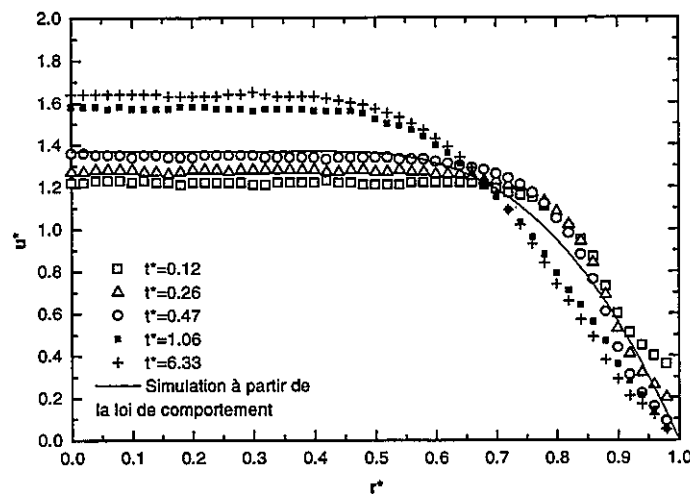


Figure 4 : Profils de vitesse pour différents t^* au cours de l'établissement dans TC1.

V. 3. RELATION PRESSION-DEBIT

L'état déstructuré du fluide à la fin de l'essai d'établissement constitue une référence afin d'étudier la relation entre la perte de pression unitaire et le débit. Pour différentes vitesses de rotation de pompe, imposées par paliers décroissants de durée $1,5 t^*$, on relève successivement sur chaque tronçon la valeur de ces deux grandeurs. Au cours de ces différentes mesures la température évoluant peu, on négligera son effet.

Par ailleurs, les valeurs des paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley (τ_s , k , n), déterminées à partir du rhéogramme du fluide prélevé en fin d'essai, permettent de simuler l'évolution de Q en fonction de τ_p . Cette simulation utilise la formulation de Rabinowitsch qui

dans ce contexte s'écrit $Q = \frac{\pi R^3}{\tau_p^3} \int_{\tau_s}^{\tau_p} \tau^2 \left(\frac{\tau - \tau_s}{k} \right)^{1/n} d\tau$. Les valeurs numériques peuvent alors être confrontées avec celles obtenues par mesure directe en reportant la contrainte pariétale $\left(\tau_p = \frac{R \Delta P}{2 L} \right)$ en fonction du cisaillement moyen dans la conduite $\left(\frac{32 Q}{\pi D^3} \right)$ (Figure 5).

On constate que les courbes obtenues par les deux approches sont en bon accord.

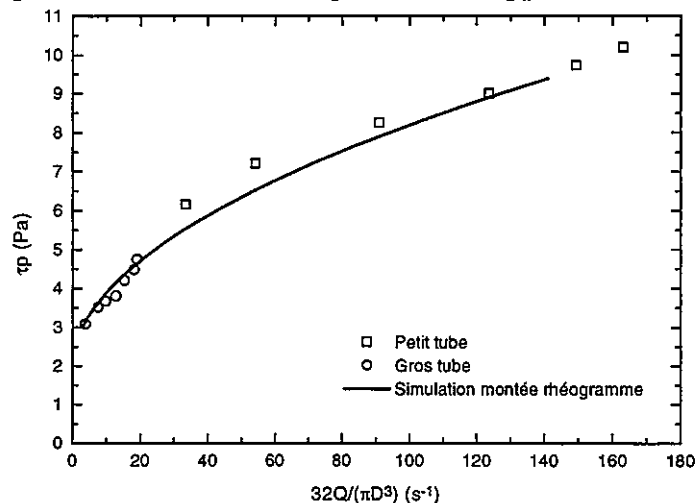


Figure 5 : Relation contrainte pariétale-cisaillement moyen en conduite. Comparaison entre l'expérience et la simulation.

VI. CONCLUSION

Les résultats présentés dans cette étude, dans le cas des boues non chargées de déblais d'excavation, sont relatifs aux circuits d'alimentation des têtes de tunneliers ou de forages dirigés. Ils montrent qu'un modèle simple, Herschel-Bulkley, permet des simulations satisfaisantes en régime établi mais insuffisantes en régime transitoire du fait des effets du caractère thixotrope sur la structure de l'écoulement dans ce cas. Les lois de comportement structurelles, adaptées pour décrire les modifications de structure, devraient nous permettre de simuler les évolutions observées au cours du régime transitoire, en particulier lors des phases de démarrage ou de redémarrage des forages.

Cette étude se prolonge actuellement avec des conduites cylindriques annulaires susceptibles de simuler le circuit de retour d'un forage.

VII. REFERENCES

- [1] Besq A., Monnet Ph., Pantet A., Bouard R.; « Ecoulement de boues bentonitiques en conduites. Application au marinage hydraulique », 13^{ème} Congrès Français de Mécanique, Poitiers, vol. 1, pp. 413-416, 1997.
- [2] Coussot P. ; « Similitude structurelle et transition de comportement de suspensions naturelles eau-argiles », Cahiers de Rhéologie, vol. XIV, n°1, pp.11-19, sept. 1995.
- [3] Magnin A., Piau J.M. ; « Cone-and-plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel », vol. 36, pp. 85-108, 1990
- [4] Nouar C., Mollet F., Lebouche M. ; « Etude des écoulements transitoires non-homogènes de fluides thixotropes », 13^{ème} Congrès Français de Mécanique, Poitiers, vol. 1, pp. 417-420, 1997.
- [5] Touré A. ; « Hydraulique en charge des fluides thixotropes », Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.

HYDRATATION ET PRISE DES PÂTES DE CIMENT

L. Choplin, Ph. Marchal, *GEMICO-ENSIC, Nancy*
J.C. Mutin, A. Nonat, L. Nachbaur, S. Gauffinet, *LRRS - U. Bourgogne, Dijon*
E. Finot, E. Lesniewska, J.P. Goudonnet, *LPUB - U. Bourgogne, Dijon*

Résumé

L'hydratation et la prise des pâtes de ciment ou de silicate tricalcique ont pu être étudiées à l'aide d'une méthode non destructive, la spectroscopie mécanique, dans une configuration de type rhéo-réacteur. Un rhéo-réacteur consiste en fait en un réservoir muni d'un système d'agitation-mélange de proximité directement connecté à un rhéomètre. Il est alors possible d'effectuer l'opération de gâchage, en d'autres termes, l'opération qui consiste à mouiller et disperser les grains de ciment en présence d'eau, in situ, c'est-à-dire directement dans la configuration géométrique où seront effectuées les analyses rhéologiques. Ainsi toute manipulation et tout échantillonnage sont évités. D'autre part, comme l'évolution rhéologique est très rapide dès la fin du gâchage, il est possible d'étudier les premiers instants après la fin du gâchage et qui plus est, l'influence de l'apport énergétique fourni lors du gâchage (qu'il est possible de quantifier) sur l'évolution des propriétés rhéologiques de la pâte de ciment.

L'évolution rhéologique est tout d'abord rapide et significative au cours des 2 ou 3 minutes qui suivent le gâchage. Des forces d'interactions (corrélation ionique) à courte portée entre les surfaces des grains de silicate anhydre sont responsables de cette cinétique rapide. Une seconde cinétique plus lente est observée, concomitante à l'accélération de l'hydratation du silicate anhydre. Elle se traduit par la formation d'hydrates colloïdaux aux "points de contacts" entre les particules anhydres. La microscopie à force atomique a permis l'observation directe de leur croissance à l'interface solide-solution.

Nous avons également montré que la prise, définie par pénétrométrie VICAT, ne correspond en fait à aucune transition particulière, ni au niveau de la structure de la pâte, ni dans la nature des forces responsables de l'évolution des propriétés mécaniques de la pâte.

Soumis pour présentation orale au 33ème Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Biarritz (F), 12-14 oct. 98.

MODELE DE COMPREHENSION DE L'OUVRABILITE DES BETONS

F. DECROIX, C. LANOS, C. CASANDJIAN, M. LAQUERBE

Laboratoire GTMa, INSA de Rennes, 20 av. des Buttes de Coësmes, 35043 RENNES Cedex

RESUME

L'ouvrabilité d'un béton à l'état frais caractérise l'évolution de son comportement rhéologique durant la phase de mise en oeuvre. Elle résulte d'une adéquation entre le dosage des différents constituants et les conditions de vibration. Afin de comprendre l'effet des paramètres de la vibration sur la rhéologie des bétons, un modèle local simplifié est développé. Le béton est assimilé à la juxtaposition de cellules composées d'un grain enrobé de liant. Le mouvement du grain est identifié et paramétré par les conditions de vibration de la cellule, sa géométrie et les paramètres rhéologiques du fluide d'enrobage. La juxtaposition des réponses des cellules de différentes tailles et l'harmonisation de leur mouvements donnent la réponse globale du modèle. Ses résultats sont validés expérimentalement. Ils permettent d'envisager une méthode de formulation de béton intégrant critères rhéologiques et conditions de mise en oeuvre.

ABSTRACT

The workability of concretes in fresh state characterises the evolution of its rheological behavior during the pouring. It results from a right content of the different components associated with vibration conditions. In order to understand the effect of vibration parameters on the concrete rheology, we have built a simplified local model. The concrete is presented as the juxtaposition of cells made of a coated grain. The grain movement is identified and parameterized by the vibration conditions of the cell, its geometry and the rheological parameter values of the coated fluid. The juxtaposition of answers of different-sized cells and the harmonisation of their movements give the global answer of the model. The results of the model are experimentally validated. They lead to a new method of concrete formulation taking into account rheological criteria and pouring conditions.

1. INTRODUCTION

Les bétons résultent d'un mélange de granulats (sables et/ou graviers) avec un liant composé de ciment et d'eau ou d'une résine synthétique. A l'état frais, durant la phase de mise en oeuvre, on associe généralement aux bétons et mortiers un comportement viscoplastique (de type Bingham : Legrand [1], Banfill [2], Wallewick [3], De Larrard [4]... ou de type Herchel Bulkley: De Larrard [5]). Pris indépendamment, le liant est soit visqueux quasi newtonien pour la résine, soit de type Oswald de Wales ou viscoplastique pour les pâtes de ciment (Papo [6]). Ce type de mélange présente cependant une forme de thixotropie, évoquée par exemple par Costil et Chapuis [7], qui impose de distinguer les paramètres rhéologiques du comportement "statique" de ceux du comportement "dynamique" comme le proposent De Larrard [8] ou Banfill [9]. Ainsi, la forte sensibilité des bétons frais à la vibration ou à toute autre sollicitation dynamique conditionne l'ouvrabilité de ces pâtes plastiques. Leurs aptitudes

à être moulées ou formées, résultent donc d'une adéquation entre le dosage des différents composants et les conditions de mise en oeuvre (fréquence de vibration et accélération...). Différentes approches peuvent être développées pour relier le comportement rhéologique global d'un mélange, identifié expérimentalement, à sa formulation. Le béton peut être considéré comme une suspension multimodale concentrée. Ce type de modélisation a récemment été développé par Sedran [10], et Hu [11] en adaptant respectivement le modèle de Mooney et de Faris. Cependant, ce concept est limité à l'optimisation de la compacité d'un mélange granulaire sec. Une autre méthode consiste à utiliser le principe de double enrobage de grains, développé par Gamski [12], et Lanos [13]. Ce principe repose sur la distinction entre une quantité de liant "lié" à la surface des grains et une quantité de liant "libre" dont les proportions respectives dépendent des conditions de vibration et de la nature du liant, et conditionnent la fluidité du mélange. Le développement d'un modèle local simplifié reposant sur ce principe, associé à une cellule, constituant un volume élémentaire représentatif du béton, doit permettre de valider le concept de liant lié ou libre et de construire les relations qui lient leurs proportions aux paramètres de vibration. La juxtaposition des réponses de multiples cellules est ensuite discutée. Ceci permet de proposer un modèle de suspension concentrée multimodale de grains enrobés (modèle de type Quemada [14]), pour caractériser le béton. L'ouvrabilité des bétons à liant organique ou hydraulique est ainsi liée au dosage du mélange et aux conditions de mise en oeuvre. Les résultats d'un tel modèle sont confrontés à des résultats expérimentaux obtenus principalement à l'aide de mortiers.

2. MODELE ANALYTIQUE

2.1. Description

La modélisation proposée constitue une approche locale. Ainsi, le béton peut être considéré comme une juxtaposition de cellules fermées, composées d'un grain, un granulat (sable ou gravier), enrobé de liant. Le modèle idéalisé consiste alors à analyser l'équation de mouvement d'un grain sphérique, enfermé dans une cellule également sphérique saturée de fluide d'enrobage, composé de filler et de liant, considéré incompressible et newtonien (figure n°1).

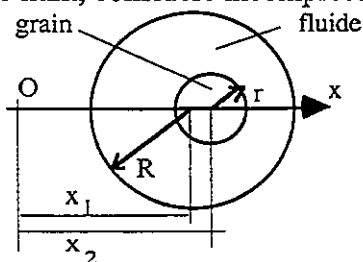


Figure n°1 : géométrie de la cellule

2.2. Equation du mouvement

L'équation de mouvement d'un grain doit être identifiée et paramétrée par les conditions de vibration (fréquence et accélération) de la cellule, sa géométrie (R et r) et les paramètres rhéologiques du fluide d'enrobage. Pour ce faire, les différentes équations sont exprimées par rapport à un repère extérieur fixe. L'action de la pesanteur est négligée. On cherche alors une équation qui relie l'amplitude du mouvement de la particule (indice 2) dans son enveloppe de liant (indice 1) à la vibration imposée au centre de gravité du système (indice 3). On pose :

$$m_1 : \text{masse de la sphère 1} \qquad m_1 = 4/3 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot \rho_1 \qquad (1)$$

$$m_2 : \text{supplément de masse engendré par la sphère 2,} \qquad m_2 = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho_2 - \rho_1) \qquad (2)$$

La position du centre de gravité du système est donnée par la formule suivante :

$$m_1 \cdot x_1 + m_2 \cdot x_2 = (m_1 + m_2) \cdot x_3 \qquad (3)$$

L'équation du mouvement de la particule s'écrit :

$$m_2 \cdot \ddot{x}_2 + C(a) \cdot (\dot{x}_2 - \dot{x}_1) + K \cdot (x_2 - x_1) = 0 \quad (4)$$

- avec : - K : module élastique du fluide (égal à 0 car dans notre modèle, le fluide saturant étant considéré purement visqueux (anélastique et incompressible)),
 - a : mouvement relatif de la sphère par rapport à l'enveloppe ($x_2 - x_1$),
 - C(a) : module de viscosité proposé par Moore [15].

Des équations (3) et (4), on déduit l'équation qui relie le mouvement relatif de la particule par rapport à son enveloppe de fluide ($a = x_2 - x_1$) à \ddot{x}_3 , accélération imposée par la vibration :

$$\ddot{a} + \frac{(m_1 + m_2)}{m_1} \cdot \ddot{x}_3 + C(a) \cdot \dot{a} \cdot \frac{(m_1 + m_2)}{m_1 \cdot m_2} = 0 \quad (5)$$

2.3. Réponse du modèle

L'équation (5) est une équation différentielle du deuxième ordre avec second membre et dont le coefficient est non constant. Elle ne possède donc pas de solution explicite. C'est pourquoi nous avons recours à un tableur afin d'approcher la solution en utilisant une écriture numérique traditionnelle, de type différences finies.

La résolution numérique de l'équation (5) permet d'identifier et d'évaluer l'influence des paramètres associés au modèle, tels que les conditions de vibration sinusoïdale (accélération g et fréquence f), la géométrie de la cellule et les paramètres rhéologiques du fluide d'enrobage, sur la valeur de l'amplitude du mouvement relatif grain/enveloppe (noté A) et sur le déphasage du mouvement de la particule ou de l'enveloppe par rapport à leur barycentre. L'analyse paramétrique des réponses du modèle permet de construire la relation (6) :

$$A = \alpha \cdot \frac{V \cdot E_p^3 \cdot (\rho_2 - \rho_1)}{r \cdot \mu} \quad (6)$$

avec α une constante, μ la viscosité du fluide newtonien saturant la cellule, V la vitesse de vibration ($V = g/(2 \cdot \pi \cdot f)$), E_p l'épaisseur moyenne d'enrobage ($E_p = R - r$).

Les figures 2 et 3 illustrent les réponses en déphasage du modèle. Elles indiquent l'évolution des rapports déplacement du barycentre sur déplacement de l'enveloppe ($x_3(t)/x_1(t)$) et déplacement du barycentre sur déplacement de la particule ($x_3(t)/x_2(t)$), en fonction du temps. Les figures sont obtenues avec les mêmes conditions de vibration ($f=100$ Hz et $g=50$ m/s²) et le même fluide enrobant de viscosité newtonienne 0,38 Pa.s. Les géométries des cellules sont respectivement dans les figures n°2 ($r=200$ μ m et $E_p=50$ μ m) et n°3 ($r=30$ μ m et $E_p=70$ μ m).

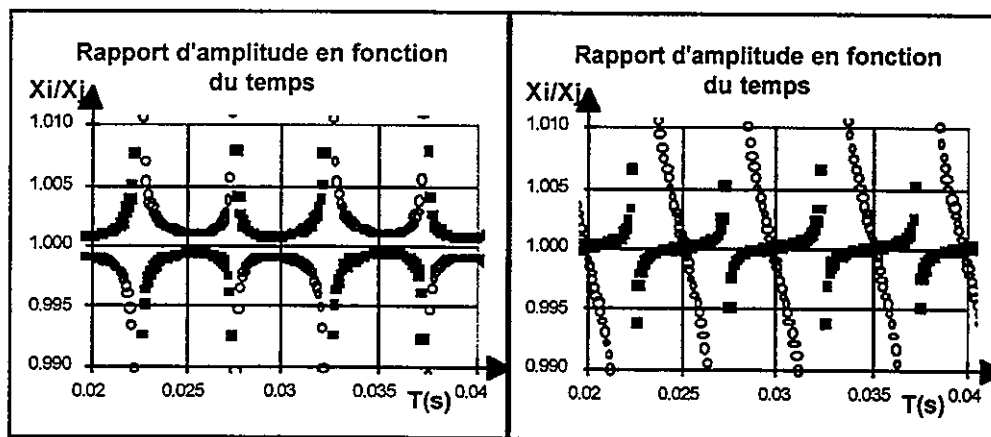


Figure n°2 : $r = 200$ μ m et $E_p = 50$ μ m Figure n°3 : $r = 30$ μ m et $E_p = 70$ μ m

On constate qu'un changement de géométrie de la cellule influence assez considérablement l'allure des réponses du modèle. La réponse obtenue sur la figure n°3 correspond à un cas de

mouvement déphasé de la particule et de l'enveloppe par rapport à leur barycentre. La réponse obtenue sur la figure n°2 correspond à un cas où il n'y a quasiment pas de déphasage des mouvements de la particule ou de l'enveloppe par rapport à leur barycentre. Un mouvement coordonné s'instaure, mais avec des amplitudes de déplacement de la particule et de l'enveloppe différentes. L'analyse paramétrique du passage d'un mouvement en phase à déphasé permet de constater que la transition est assez brutale et régie, dans notre domaine d'étude, par la relation (7) où β , β' et β'' sont des constantes.

$$r = \beta \cdot \frac{E_p^{2,85}}{\mu^{0,83} \cdot f^{0,82}} \cdot (\rho_2 - \rho_1)^p \quad \text{avec} \quad p \approx \beta' \cdot \left(\frac{\rho_2}{\rho_1}\right) + \beta'' \quad (7)$$

3. ANALYSE DES RESULTATS

3.1. Réponse d'une cellule

Le modèle présenté permet d'intégrer dans ses réponses les conditions de mise en oeuvre via les paramètres de vibration (fréquence et accélération), ce qui constitue un des objectifs de l'étude. Il permet également de présenter différemment le concept de double enrobage évoqué dans la bibliographie, qui distingue dans un béton, une proportion de liant lié à la surface des grains et de liant libre fluidifiant le mélange. Pour une cellule, le paramètre local A est caractéristique de la mobilité de la particule dans son enveloppe. Ce paramètre conditionne vraisemblablement le comportement rhéologique global du mélange de cellule. En effet, lorsque sa valeur est faible (réciproquement élevée), le mélange doit paraître ferme et peu ouvrable (réciproquement souple). Cependant, deux modes de fonctionnement sont concevables.

- Dans certains cas, la particule est enveloppée par une petite épaisseur (illustrée par la figure 2), de pâte très visqueuse avec des conditions de vibration peu énergique, le mouvement reste en phase et se caractérise par une oscillation de la particule autour d'une position différente de celle correspondant à l'oscillation de l'enveloppe. Dans ce cas, le fluide saturant la cellule est relativement lié à la particule, leur mouvement se faisant dans le même sens.

- Dans le cas de l'apparition d'un déphasage la particule est enveloppée d'une grande épaisseur (illustrée par la figure 3), de pâte peu visqueuse dans des conditions de vibration énergique, le fluide saturant peut se décomposer en une partie dite liée à la particule et une partie libre. Une façon d'estimer la partie liée est d'identifier la quantité extrême de fluide à associer à la particule pour que la cellule ainsi constituée fournisse des mouvements en phase. Notons qu'à ce passage, (6) et (7) indiquent que A est quasiment indépendant de r.

La mobilité des particules (caractérisée par le paramètre A), la présence de fluide libre et sa quantification sont autant de paramètres qui doivent conditionner la nature (visqueux, plastique) du comportement rhéologique d'un matériau constitué d'un assemblage de cellules.

3.2. Association de cellules

La transcription de l'étude du comportement rhéologique local à celui global d'un mélange de cellules modèles nécessite la discussion de trois points :

- Tout d'abord, la juxtaposition de deux cellules induit l'harmonisation de leurs mouvements. En effet, pour éviter toute imbrication ou perte de contact des cellules soumises aux mêmes accélérations, les déplacements de leurs enveloppes doivent être identiques. Le non-respect de cette condition implique l'apparition de contraintes entre cellules voisines, ce qui est, a priori, facteur de ségrégation dans le mélange en vibration.

- Ensuite, dans le cas de l'imbrication de cellules de petite taille dans le fluide saturant une cellule de grande taille, l'harmonisation du mouvement impose à l'enveloppe de la cellule de petite taille d'avoir un déplacement compris entre celui de l'enveloppe de la cellule de grande taille et celui de la particule de la cellule de grande taille. Les contraintes ainsi générées entre les petites cellules sont directement liées au cisaillement du fluide saturant de la grande cellule

dont la viscosité μ dépend de la distribution des tailles de petites cellules. L'harmonisation des mouvements de cellules au sein d'un mélange est donc fortement conditionnée par la composition du spectre granulaire.

- L'équation du mouvement d'une cellule placée à proximité d'une paroi est différente de l'équation (5). Dans ce cas, c'est le mouvement de l'enveloppe de la cellule qui est imposé. La réponse à ce problème est similaire à celle trouvée, mais s'avère amplifiée. Autrement dit, l'apparition de pâte libre se présente pour une épaisseur d'enrobage plus petite.

3.3. Exploitations

L'application du modèle à l'ensemble des tailles de grains formant le spectre granulaire d'un béton choisi permet d'identifier les conditions de mise en oeuvre réduisant les risques de ségrégation. Une autre approche consiste, à conditions de vibration imposées, à optimiser la composition (la granulométrie) du béton pour obtenir une bonne ouvrabilité. Ou encore, il est possible de définir la composition et les conditions de vibration optimisant l'ouvrabilité du béton tout en minimisant la quantité de pâte libre lubrifiante.

4. VALIDATION EXPERIMENTALE

4.1 Mortier de résine

Une première validation du modèle est obtenue en exploitant des mortiers de résine. Six mélanges ont été testés à l'aide d'un essai d'étalement (maniabilimètre LCPC). Le tableau suivant présente les résultats obtenus, correspondant aux temps d'affaissement d'un "talus" soumis aux vibrations d'une table vibrante ajustable, vibrant horizontalement. Les mortiers sont constitués d'un sable 0,2 /5 mm et d'un liant (résine + fillers). Deux liants (n°1 et n°2) de rapports résine/fillers différents et trois proportions liant/sable différentes sont utilisés. Deux vitesses de vibration sont exploitées. Le tableau 1 indique, pour chaque mélange, le liant utilisé, E_p , l'épaisseur de liant enrobant les grains de sable et la vitesse de vibration. E_p est calculé en divisant le volume de liant par la surface cumulée des grains de sable supposés sphériques. En considérant, pour ces mortiers, un rayon moyen de grain r , valider le modèle, et donc relier la rhéologie du mélange à A/r (équation (6)), peut par exemple passer par l'analyse des temps d'affaissement t obtenus pour des mélanges testés à $V.E_p^3 = \text{Constante}$.

Tableau 1 : temps d'affaissement de mortiers de résine (test au "maniabilimètre LCPC")

type de liant	n°1	n°1	n°1	n°1	n°2	n°2	n°2	n°2
E_p (μm)	56.55	42.94	42.94	35.21	56.53	42.95	42.95	32.52
V (m/s)	0.16	0.32	0.16	0.32	0.16	0.32	0.16	0.32
$V.E_p^3$ (10^4)	2.89	2.53	1.27	1.40	2.89	2.54	1.27	1.10
t (s)	9.5	12	25	23	7	10	22,5	25

Les résultats obtenus indiquent que deux essais réalisés avec le même liant et des valeurs $V.E_p^3$ voisines fournissent des temps t voisins. Par ailleurs, à conditions d'essai équivalentes, l'utilisation d'un liant n°2 plus souple que le liant n°1 réduit les valeurs de t . Ces résultats confirment les prédictions du modèle indiquant que, pour une classe granulaire choisie, le paramètre A/r est représentatif de l'aptitude à l'écoulement du mélange.

4.2 Mortiers fermes de liant hydraulique

Les travaux de Lanos [13] permettent d'analyser le comportement de mortiers de liant hydraulique (ciment portland et eau) formulés de façon à ne présenter que de la pâte liée à la surface des grains de sable. L'épaisseur de pâte liée est estimée expérimentalement en exploitant les résultats du tamisage sous vibration d'un béton frais. Trois mortiers sont

réalisés avec trois sables différents (0/4 mm, 0/1,25 mm, 0/0,315 mm) et un même liant dont la proportion dans chaque mélange est estimée de façon à enrober d'une même épaisseur chaque grain, le modèle nous indiquant que l'épaisseur de la pâte liée est quasiment indépendante du rayon des grains. Ces mortiers sont soumis au test de compression (figure 4).

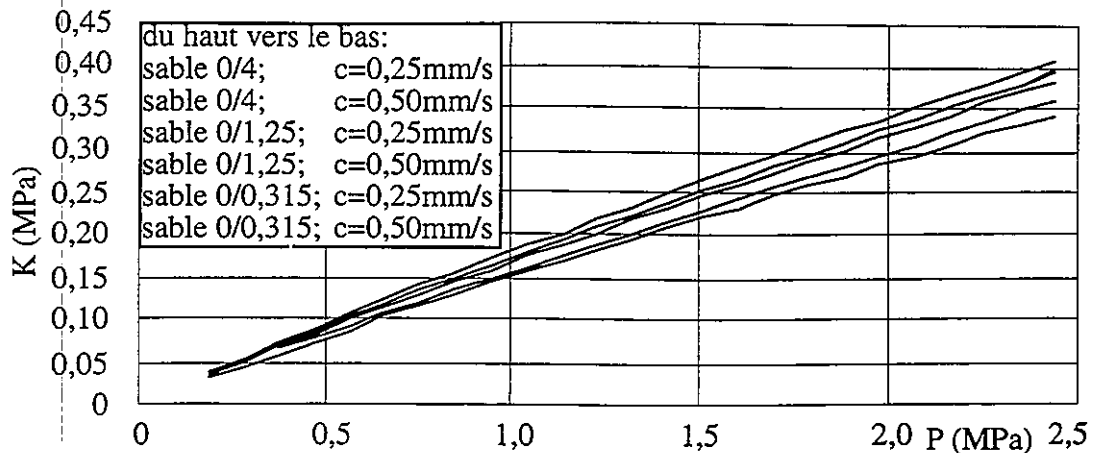


Figure n°4 : test de compression sur des mortiers de liant hydraulique

Les réponses donnant l'évolution du seuil de plasticité (K) en fonction de la contrainte moyenne de compression (P) s'avèrent très similaires et ne dépendent ni de la vitesse d'essai (c) ni de la granulométrie du sable. Le comportement de ces trois mortiers "liés" peut être considéré comme essentiellement plastique (type Coulomb), le seuil de plasticité étant à relier à la mobilité relative (paramètre A/r) évoquée pour le modèle.

4.3 Coulis fluides à liant hydrauliques

Les coulis exploités sont assez fluides et contiennent a priori de la pâte libre et de la pâte liée. Nous allons montrer qu'il est alors possible de relier la rhéologie du mélange non seulement à la mobilité (paramètre global A des "particules" constituant le mélange) évoquée pour le modèle, mais également à la fraction volumique de grains enrobés. Nous considérons toujours que l'épaisseur de la pâte liée E est indépendante du rayon des grains, comme l'ont confirmé les essais précédents. Le grain enrobé de pâte liée peut donc être assimilé à une unité structurale environnée de pâte libre. Le mélange constitue ainsi une suspension polydispersée de grains enrobés. L'adaptation d'un modèle de suspension type Quemada [14] est alors envisageable. Dans ce cas, deux mélanges présenteront la même viscosité s'ils ont la même fraction volumique de grains enrobés ϕ_{us} . Pour vérifier ceci, les viscosités de différents coulis ont été mesurées à l'aide d'une coupe Ford n°6. Les viscosités calculées à l'issue de ces essais sont présentées dans le tableau 2. Tous les mortiers sont formulés de façon à présenter une même fraction volumique de fillers ϕ et une même surface cumulée des grains S. Les viscosités obtenues sont très proches et en accord avec l'hypothèse (même ϕ et même S \Rightarrow même ϕ_{us} avec $\phi_{us} = \phi + E.S$). Un modèle de suspension de grains enrobés de type Quemada semble donc assez adapté pour modéliser le comportement rhéologique du mélange. Cependant, les conditions de mise en oeuvre du béton (vibration) conditionnent la proportion de pâte liée ou libre et donc les paramètres de comportement rhéologique.

Tableau 2 : viscosité de coulis à liant hydrauliques (essai à la "coupe Ford n°6")

fillers de même ϕ , de même S	Ciment 0.1/100 μm	C6 0.1/110 μm	C400 0.1/40 μm	C800 0.1/10 μm	Betocarb P2 0.1/110 μm
μ (Pa.s)	0.221	0.226	0.231	0.217	0.224

5. CONCLUSIONS

Ce travail débouche sur une nouvelle méthode de formulation de béton intégrant des critères rhéologiques et des conditions de mise en oeuvre (vibration). Les paramètres tels que la fréquence et l'accélération de la vibration, la taille des grains, l'épaisseur et la viscosité du liant d'enrobage, et les masses volumiques sont pris en compte dans un modèle simple. Les résultats de validation obtenus sur mortiers sont conformes aux prévisions du modèle bien que celui-ci exploite des sphères parfaites et des cellules fermées. Une distinction entre fluide lié à la particule et fluide libre permet cependant de passer d'un modèle local idéalisé à un comportement rhéologique global de type plastique, pour un mélange ferme, et de type Quemada, pour un mélange fluide. La relation entre les paramètres locaux tels que la mobilité des particules et les paramètres du comportement global reste cependant à évaluer avant d'envisager l'optimisation d'une composition de béton ou d'un process de fabrication.

Nous tenons à remercier le groupe industriel Queguiner (29) pour l'aide financière et technique apportée tout au long de nos travaux.

REFERENCES

- [1] C. Legrand, "La structure des suspensions de ciment et le comportement des suspensions de ciment", le béton hydraulique, Presses ENPC, Paris, (1982)
- [2] P.F.G. Banfill, "The rheology of fresh mortar", Magazine of concrete research, Vol. 43, no.154, pp.13-21, (1991)
- [3] O.H. Wallewick, O.E. Gjorv, "Development of a coaxial viscometer for fresh concrete", properties of fresh concrete, Hanover, Rilem (1990)
- [4] F. de Larrard, J.C. Sztikar, C. Hu, "Conception d'un rhéomètre pour bétons fluides", Bulletin LPC, n° 186, pp. 55-59 (1993).
- [5] F. de Larrard, C.F. Ferraris, T. Sedran, "Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material", Matériaux et Constructions, Vol.31, pp. 494-498, (1998)
- [6] A. Papo, "Rheological models for cement paste", Matériaux et Constructions Vol. 21, pp. 41-46, (1988)
- [7] V. Costil, J. Chapuis, "Etudes des phénomènes de thixotropie dans les suspensions concentrées de particules minérales", Les cahiers de rhéologie, Vol. 13, n° 1-2, pp. 61-70, (1994)
- [8] F. de Larrard, T. Sedran, C. HU, J.C. Sztikar, M. Joly, F. Derkx, "Evolution of the workability of superplasticised concretes assessment with the BTRHEOM rheometer", Glasgow, Rilem, Proc 32, pp. 377-388 (1996)
- [9] P.F.G. Banfill, "Vibration and the rheology of fresh concrete. A further look", Glasgow, Rilem, Proc 32, pp. 319-326 (1996)
- [10] T. Sedran, F. de Larrard, D. Angot, "Prévision de la compacité des mélanges granulaires par le modèle de suspension solide", Bulletin LPC, n° 194, pp. 59-93 (1994)
- [11] C. Hu, "Rhéologie des bétons fluides", thèse E.N.P.C. (1995)
- [12] K. Gamski, R. Degeimbre, D. Petit, "Contribution à l'étude des composites à liants résineux", Bulletin Technique "Polymères", (1973)
- [13] C. Lanos, M. Laquerbe and C. Casandjian, "Rheological behaviours of mortars and concretes: experimental approach", Glasgow, Rilem, Proc 32, pp. 343-353 (1996)
- [14] D. Quemada, "Rhéologie et structure des suspensions concentrées, aspects généraux", Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable, Cemagref Edition, pp. 123-144, (1997)
- [15] F. Moore, "The friction and lubrication of elastomers", Pergamon Press, Demod, (1972)

PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE LIGANTES SINTÉTICOS COLOREABLES.

F. MARTÍNEZ-BOZA, P. PARTAL, J. NAVARRO, B. CONDE, C. GALLEGOS.

Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Huelva
Escuela Politécnica Superior, Ctra. de Palos de la Frontera s/n,
21819, Huelva, España

RESUMEN

Este estudio detalla las propiedades viscoelásticas de ligantes sintéticos coloreables constituidos por aceite de proceso, resina de colofonia y SBS. Así como la influencia sobre el comportamiento reológico de dos temperaturas de procesado, 150 y 180 °C a velocidades de agitación constante de 60 y 1200 rpm durante 8 horas. Se ha observado que estos ligantes sintéticos manifiestan comportamiento predominantemente viscoso a alta frecuencia. Sin embargo, se pueden encontrar valores de la componente elástica más altos que la componente viscosa a baja frecuencia en sistemas con un alto contenido en polímero. Estos valores pueden reducirse e incluso hacerse menores que los de la componente viscosa si se somete la muestra a condiciones de procesado enérgicas (alta temperatura y/o velocidad de agitación). Bajo estas condiciones, además, se puede producir un aumento del carácter viscoso de los sistemas a alta frecuencia.

SUMMARY

This paper deals with the influence of processing variables exert on the linear viscoelastic behaviour of pigmentable synthetic binders. Binders containing a process aromatic oil, a non-modified colophony resin and a SBS triblock copolymer were processed at two temperatures (150° and 180°C) and at two agitation speeds (60 and 1200 rpm). Binders studied showed a predominant viscous behaviour in the high-frequency regime. However, higher values of the storage modulus than the loss modulus are observed at high polymer concentration in the low-frequency range. High processing temperatures and/or high agitation speeds can lead to a decrease in the elastic modulus at low frequency and to an increase in the viscous modulus at high frequency.

1. INTRODUCCIÓN

El betún es un sistema coloidal con propiedades viscoelásticas que lo hacen adecuado para su uso como ligante de áridos en pavimentación de carreteras ^[1]. Desde el punto de vista químico sus constituyentes se pueden clasificar en dos grandes grupos: maltenos, constituidos por aceites y resinas, y asfaltenos, sólidos de color negro insolubles en n-heptano. Las propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas dependen en gran medida de las propiedades viscoelásticas del betún y por tanto, el estudio de éstas es fundamental en el diseño de pavimentos de calidad ^[2]. El betún presenta dos problemas fundamentales en las aplicaciones de pavimentación. Por

una parte la deformación permanente a alta temperatura, relacionada con la viscosidad a alta temperatura, y por otra la fractura a baja temperatura, relacionada con sus características elásticas. Estos dos problemas se agravan actualmente debido fundamentalmente al incremento de la intensidad del tráfico y al aumento en la carga de los vehículos. Por tanto, en las últimas décadas ha aumentado interés por la mejora de las propiedades mecánicas de los betunes para uso en pavimentación de carreteras, lo cual se consigue mediante la adición de polímeros termoplásticos ^[3].

Recientemente se han obtenido formulaciones de ligantes sintéticos coloreables, para sustituir a betunes naturales y modificados, especialmente cuando el desarrollo del color es un factor importante en el uso del pavimento, bien sea por motivos estéticos, medioambientales o de seguridad vial, ya que los betunes presentan dificultades de coloración por la presencia de asfaltenos de color negro. En general, los ligantes sintéticos están constituidos por: un aceite, de bajo peso molecular, como medio dispersante de moléculas de mayor longitud; una fracción resínica, de peso molecular intermedio, responsable de propiedades de adhesividad y consistencia; y una fracción polimérica, de alto peso molecular, responsable de propiedades de elasticidad y resistencia a la carga. Dentro de este último grupo se usan los mismos tipos de polímeros que para la modificación de betunes, siendo frecuentemente utilizado el SBS ^[4, 5, 6].

Cuando se adiciona SBS al betún éste compite con los asfaltenos por la fracción malténica. Los maltenos hinchan el polímero formándose un sistema multifase, fase rica en betún y fase rica en polímero, como se ha puesto de manifiesto por varios autores ^[7, 8]. De igual forma, en un betún sintético el componente polimérico es hinchado por el componente aceitoso. Las propiedades mecánicas del ligante sintético dependen tanto de la composición y cantidades relativas de resina, polímero y aceite como de las condiciones de procesado de la mezcla.

Este estudio investiga la influencia de las condiciones de procesado sobre el comportamiento reológico en viscoelasticidad lineal de ligantes sintéticos coloreables preparados con una concentración constante de resina, con objeto de establecer las condiciones de procesado adecuadas que permitan conseguir materiales de comportamiento reológico óptimo.

2. EXPERIMENTAL

En este estudio se ha preparado tres ligantes sintéticos constituidos por un aceite aromático de proceso de naturaleza polar, proporcionado por CEPESA, una resina natural de colofonia, suministrada por Valcan S.A. y un copolímero de estireno-butadieno (SBS), sintetizado por Shell Co. con el nombre comercial Cariflex TR-1101. En todos los casos, se ha mantenido fijo el contenido en resina al 59,3 % (p/p) con contenidos en polímero del 5 % (R405), 11 % (R4S) y 15 % (R415).

Estas mezclas se ha sometido a condiciones de procesado de 150°C-60 rpm durante 12 horas; 150°C- 1200 rpm durante 8 horas y 180°C-1200 rpm durante 8 horas, en tanques de vidrio de 90x170 mm. El mezclado se realizó con un agitador IKA-WERK RW20, usando una varilla agitadora de 4 palas R1342 con un diámetro de agitación de 50 mm, situada a una distancia de 40 mm del fondo. La temperatura se mantuvo constante introduciendo los frascos en un baño de aceite de silicona.

Se han realizado ensayos de viscoelasticidad lineal en cizalla oscilatoria utilizando un reómetro de esfuerzo controlado Rheo Stress RS100 y barridos de temperatura en un reómetro Rheo Stress 150, ambos de la marca Haake provistos de un sistema sensor PP20, plato-plato rugoso de 20 mm de diámetro, manteniendo una distancia entre platos de 1 mm.

Los ensayos de cizalla oscilatoria, en el rango de frecuencias comprendidas entre 10^{-2} y 10^2 rad/s a un esfuerzo comprendido en el intervalo de respuesta viscoelástica lineal a las

temperaturas de 5, 15, 25, 35 y 50 °C. El intervalo de respuesta lineal se determinó mediante barridos de esfuerzos a la frecuencia de 1 Hz. Los barridos de temperatura en el intervalo 5 a 75 °C se realizaron a la frecuencia de 0.1 Hz y a una deformación inferior al 0.1 %.

Todos las muestras se sometieron a la misma historia térmica y se realizaron al menos dos replicados de cada una de las temperaturas ensayadas.

3. RESULTADOS

En general, los ligantes sintéticos preparados en este estudio tienen un comportamiento viscoelástico como se observa en la Figura 1, donde se presenta la dependencia del módulo de almacenamiento, G' , y módulo de pérdidas, G'' , de los tres ligantes estudiados en función de la frecuencia a la temperatura de 25 °C. Estos ligantes fueron procesados durante 12 horas a la temperatura 150 °C y 60 rpm.

Puede observarse en la citada Figura 1 que la componente elástica, G' , presenta valores similares a alta frecuencia, con una tendencia a un comportamiento vítreo, en todas las muestras.

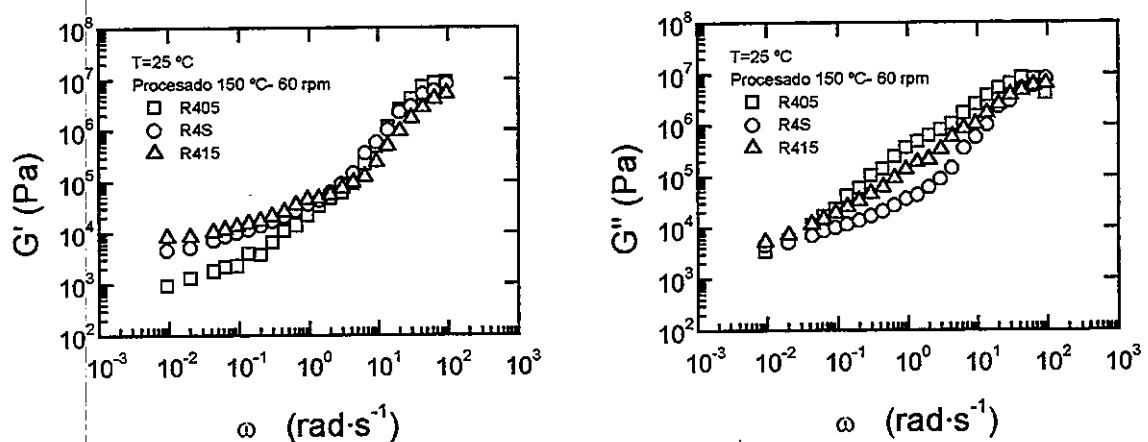


Figura 1. Módulos de almacenamiento y pérdidas de los ligantes estudiados en condiciones de procesado suaves a la temperatura de 25 °C.

Sin embargo, en la región de baja frecuencia, el módulo elástico aumenta a medida que se incrementa el contenido en polímero del ligante, con valores superiores al módulo de pérdidas a altos contenido en polímero. Así mismo, puede observarse una menor pendiente de las curvas en la región de baja frecuencia, más evidente a la temperatura de 50 °C, como se muestra en la Figura 2, en la que se presenta la evolución de G' y G'' con la frecuencia para los ligantes estudiados a la temperatura de 50°C. También a esta temperatura, aparece un aumento de los valores del módulo de almacenamiento con el incremento de la concentración de polímero en todo el rango de frecuencias estudiado. Así como una disminución de la pendiente de dichas funciones viscoelásticas en la región de baja frecuencia, lo que pone de manifiesto unas características elásticas más acusadas a mayor concentración de polímero.

En los dos ligantes con contenidos en polímero menor se observa valores menores del módulo de almacenamiento respecto al módulo de pérdidas en todo el rango de frecuencias ensayadas, manifestando unas características viscosas más acusadas. Sin embargo, el ligante R415

presenta valores superiores del módulo de almacenamiento en la región de baja frecuencia, con propiedades más elásticas que viscosas.

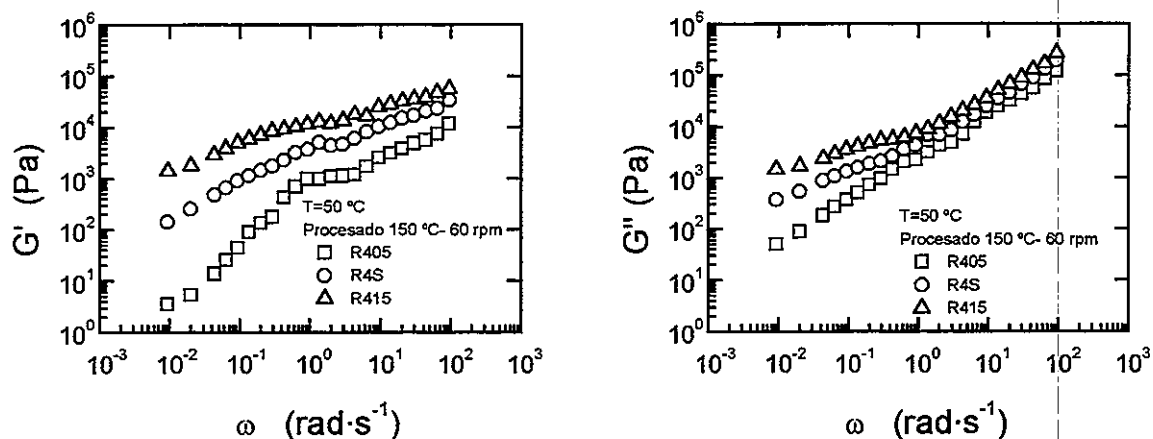


Figura 2. Módulos de almacenamiento y pérdidas de los ligantes estudiados en condiciones de procesado suaves a la temperatura de 50 °C.

La influencia sobre el comportamiento reológico de las condiciones de procesado en el ligante con menor contenido en polímero, R405, se muestra en la Figura 3. Este ligante cumple el principio de superposición tiempo temperatura independientemente de las condiciones a las que se ha procesado. Para todas las condiciones de procesado estudiadas, los factores de superposición a_T siguen un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura en el rango de temperaturas estudiado. La velocidad de agitación apenas tiene influencia sobre la energía de activación si se mantiene la temperatura a 150 °C ($E_a = 153$ kJ/mol a 150 °C-60 rpm y 150 °C-1200 rpm). Por el contrario, el aumento de la temperatura de procesado aumenta la susceptibilidad térmica del ligante ($E_a = 178$ kJ/mol a 180 °C-1200 rpm).

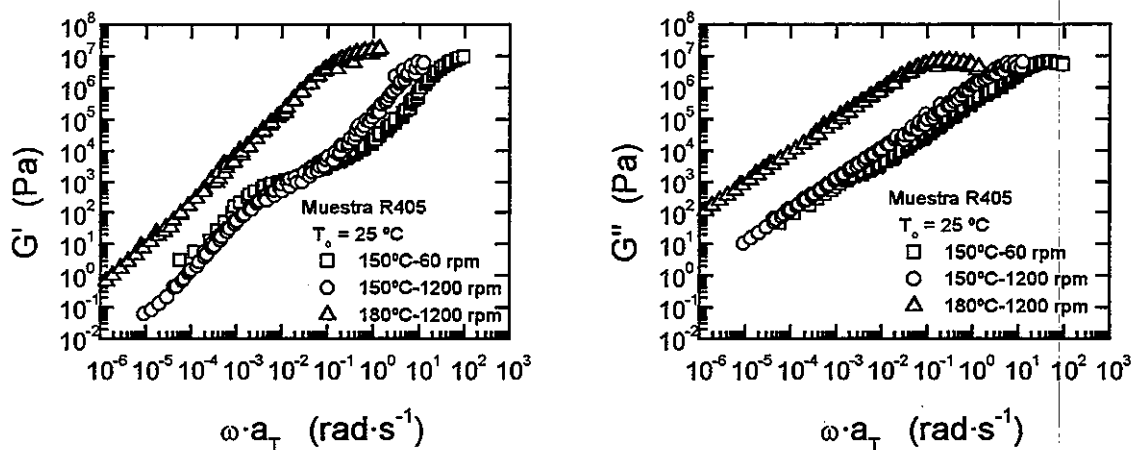


Figura 3. Curvas maestras del ligante R405 sometido a distintas condiciones de procesado reducidas a la temperatura de referencia de 25 °C.

Puede observarse en la Figura 3 que un aumento de la velocidad de agitación a la temperatura de 150 °C incrementa el valor de las funciones viscoelásticas (G' y G'') en la región de alta frecuencia, mientras que disminuye el “pseudoplateau” del módulo de almacenamiento en la

región de baja frecuencia. La aparición de este “pseudoplateau” es característico de ligantes formulados con colofonia y SBS y se ha observado que aumenta con el aumento del contenido en polímero^[9].

El aumento de la temperatura de procesamiento hasta 180 °C provoca un desplazamiento de las curvas maestras hacia la región de baja frecuencia, aumentando las características vítreas del sistema.

La influencia de las condiciones de procesamiento sobre el comportamiento reológico en viscoelasticidad lineal de ligantes con alto contenido en SBS (R415) se presenta en la Figura 4 a la temperatura de 25 °C. Al igual que en el caso anterior la influencia de la velocidad de agitación a la temperatura de procesamiento de 150 °C es más acusada en la región de alta frecuencia, aumentando el carácter vítreo del sistema como puede observarse en la citada Figura.

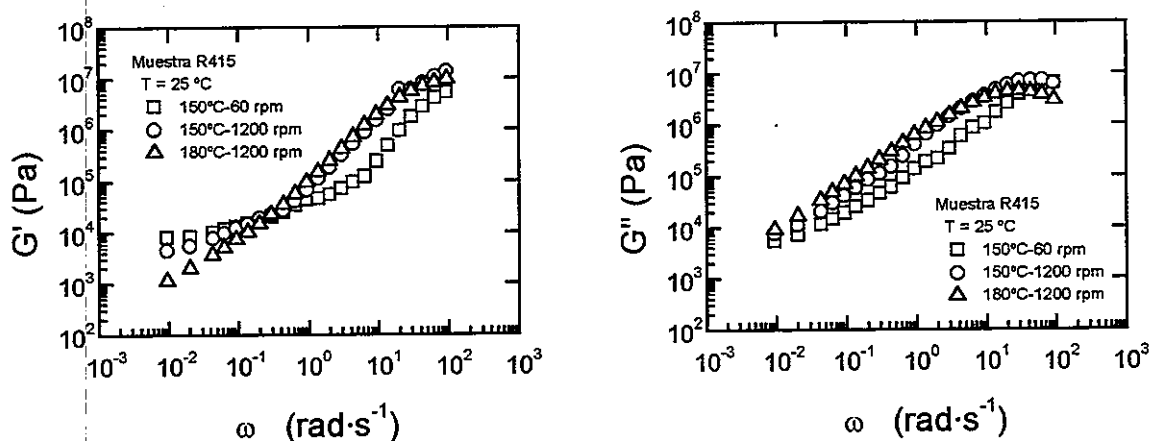


Figura 4. Módulos de almacenamiento y pérdidas del ligante R415 sometido a distintas condiciones de procesamiento a la temperatura de 25 °C.

Un aumento de la temperatura de procesamiento disminuye la elasticidad del sistema sobre todo en la región de baja frecuencia. Este hecho se hace más evidente al observar el comportamiento reológico de los sistemas ensayados a 50 °C como se muestra en la Figura 5.

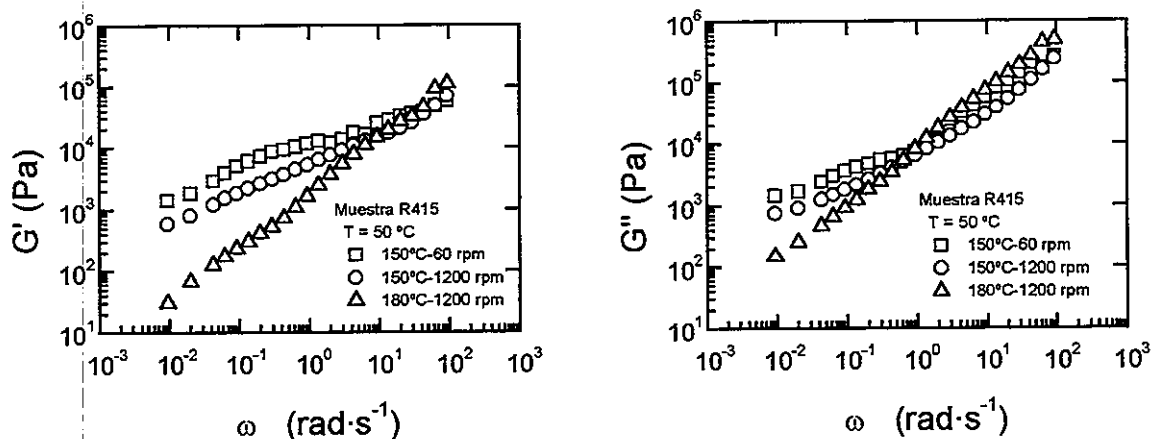


Figura 5. Módulos de almacenamiento y pérdidas del ligante R415 sometido a distintas condiciones de procesamiento a la temperatura de 50 °C.

Las características viscoelásticas de los ligantes sintéticos preparados y la influencia de las condiciones de procesado sobre ellas en un amplio rango de temperaturas se describen en la Figura 6 donde se presenta la evolución de las componentes elástica y viscosa y la tangente de pérdidas en el intervalo de temperatura 5-75 °C a la frecuencia de 0.1 Hz.

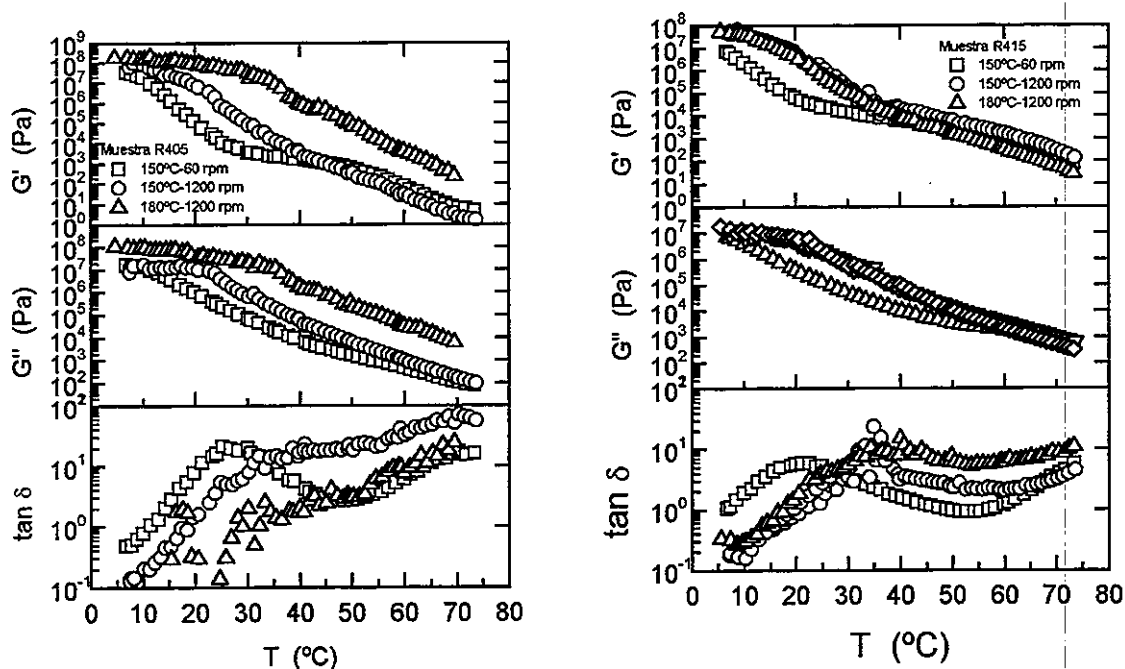


Figura 6. Componentes del módulo de cizalla y tangente de pérdidas de los ligantes R405 y R415 sometido a distintas condiciones de procesado a la frecuencia de 0,1 Hz.

Bajo condiciones de procesado suave, ambas muestras manifiestan un comportamiento vítreo a temperaturas bajas con una transición al comportamiento tipo goma a temperaturas en torno a 25 °C, caracterizado por un máximo en la tangente de pérdidas y un punto de inflexión en la componente elástica. Un aumento de la velocidad de agitación extiende el intervalo de temperaturas en el que se manifiesta el citado comportamiento vítreo, desplazándose la aparición del mínimo en $\tan \delta$ a temperaturas mayores.

Por otra parte, puede apreciarse la aparición de una segunda transición del comportamiento tipo goma al terminal en la región de alta temperatura, caracterizada por un aumento de la pendiente de la tangente de pérdidas después del mínimo a temperaturas próxima a 50 °C.

El aumento de la temperatura de procesado a 180 °C destruye la región de comportamiento tipo goma en la muestra R405. Por otra parte, aumenta el intervalo de temperatura de comportamiento vítreo y acentúa las características viscosas sobre las elásticas. El efecto del aumento de temperatura de procesado a 180 °C sobre el comportamiento de la muestra R415 no parece aumentar la zona de comportamiento vítreo pero sí disminuye las propiedades elásticas del sistema a alta temperatura.

4. CONCLUSIONES

Los ligantes sintéticos preparados manifiestan un comportamiento viscoelástico en cizalla oscilatoria en el rango de frecuencias y temperaturas estudiado. A mediada que aumenta el

contenido en polímero del ligante aumentan sus características elásticas, manteniendo sus características vítreas.

El aumento de la velocidad de agitación incrementa el carácter vítreo del material, afectando en ligeramente a las propiedades elásticas. Sin embargo, un aumento de la temperatura de procesado disminuye las propiedades elásticas y aumenta la tendencia al comportamiento vítreo. Este efecto es más acusado en sistemas con menor contenido en polímero.

5. REFERENCIAS

- [1] Shell Bitumen Handbook (1995), Shell Bitumen UK,
- [2] Anderson D A, Kennedy T W, Thomas W (1993) Development of the SHRP binder specification, *J Assoc Asphalt Paving Technol.* 62: 481-507.
- [3] Lewandowski, L H (1994) Polymer modification of paving asphalt binders. *Rubber Chem Technol* 67:447-480.
- [4] JP Pat. N° 6157917. (07/06/94). Nisshin Kasei. KK.
- [5] Martínez-Boza F, Partal , Conde B, Barrón A, Gallegos C (1996) Pavimentos de ligantes sintéticos coloreables: Estudio de sus características mecánicas, *Ingeniería Química*, 329: 59-65.
- [6] Martínez-Boza F. (1996) Estudio reológico de ligantes sintéticos coloreables. Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla
- [7] Ho R, Adedeji A, Giles D W, Hajduk D A, Macosko C W, Bates, F S (1997) Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers. *J Polym Sci B: Polym Phys* 35: 2857-2877.
- [8] Wloczysiak F, Vidal A, Papirer E, Gaudin P, (1997) Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of bitumens- styrene butadiene styrene copolymers mixes. I. A three-phase system. *J Appl Polym Sci* 65: 1595-1607.
- [9] Martínez-Boza F, Partal , Conde B, Barrón A, Gallegos C (1996), Linear viscoelasticity of pigmentable synthetic bitumens, XIIth International Congress on Rheology. Québec city.

RHEOLOGIE D'UN SYSTEME MULTIPHASE EVOLUTIF APPLICATION AU BETON HYDRAULIQUE

L. ARNAUD, S. THINET, C. BOUTIN

Laboratoire Géomatériaux - DGCB/URA CNRS 1652

Ecole Nationale des Travaux Publics de l'Etat,

Rue Maurice Audin - 69518 Vaulx-en-Velin Cedex

Tel : 04.72.04.70.20 - Fax : 04.72.07.71.56

Email : laurent.arnaud@entpe.fr ; sandrine.thinet@entpe.fr ; claude.boutin@entpe.fr

RESUME

Le béton hydraulique est un système triphasé (solide, fluide, gaz) évolutif. Son comportement rhéologique est lié à l'évolution de réactions chimiques complexes. Dans cet article, nous présentons une étude de la rhéologie de bétons en cours de prise. Une loi de comportement est obtenue par homogénéisation périodique et conduit à considérer le béton comme un matériau viscoélastique linéaire. Un dispositif expérimental de propagation d'ondes acoustiques, sensibles à la forte variation de compressibilité du matériau en cours de prise, permet d'obtenir, par analyse inverse, certains coefficients rhéologiques de cette loi. De plus, l'hypothèse de linéarité est vérifiée expérimentalement. L'influence de paramètres comme le rapport eau/ciment, la température de coulée et la présence ou non d'adjuvants sur la rhéologie du béton en cours de prise est également présentée.

ABSTRACT

The hydraulic concrete is an evolutive three-phases system (solid, fluid, gas). Its rheological behaviour is linked to complex chemical reactions evolution. In this article, we present a rheological study of setting of concrete. A behaviour law obtained by periodical homogenisation theory leads to consider the concrete as a linear viscoelastic material. An experimental device based on the propagation of acoustic waves, witch are sensible of high compressibility variation of the material during its setting, allows to obtained, by inverse analysis, some rheological coefficients of this law. The hypothesis of the linear behaviour material is experimentally verified. Parameters influence as water/cement ratio, casting temperature or presence of admixtures or not, on the rheology of concrete during setting are presented too.

INTRODUCTION

Dans le domaine du génie civil, le matériau le plus utilisé est le béton hydraulique. De nombreux travaux ont été conduits afin d'améliorer ses propriétés aussi bien au jeune âge que lorsqu'il a durci, par exemple par additions d'adjuvants (accélérateur, retardateur de prise, entraîneur d'air,...) ou encore les modes de mise en œuvre (pompage, nivelage,...). Une meilleure compréhension de la rhéologie des bétons est nécessaire afin de suivre l'évolution lorsque par hydratation du liant, un squelette solide se construit, le béton passe du fluide au solide : il fait prise.

Dans cet article, nous présentons une étude de la rhéologie de bétons en cours de prise. Le béton est un système évolutif triphasé : solide, fluide, gaz. Il passe de l'état de fluide visqueux (fin du malaxage) à un état solide (prise). La caractérisation rhéologique de ce matériau est abordée ici d'abord d'un point de vue théorique, puis d'un point de vue expérimentale. L'axe théorique consiste à obtenir une loi de comportement du béton hydraulique en utilisant une méthode d'homogénéisation périodique [1]. Les paramètres rhéologiques de cette loi sont calculés par analyse inverse, à partir de données expérimentales obtenues grâce à des essais réalisés à l'aide du vibroscope. Ces essais reposent sur la propagation d'ondes basses fréquences (100-5000 Hz) dans un échantillon de matériau. L'originalité du dispositif réside dans l'utilisation d'un tel domaine de fréquences : le matériau étant hétérogène, il est nécessaire que les ondes propagées ne soient pas diffractées sur les hétérogénéités du matériau et ainsi fortement atténuées, ce qui se produit en utilisant des ultrasons [2][3]. La gamme de fréquences utilisée permet d'obtenir des longueurs d'ondes grandes ($\lambda \approx 1$ m) devant la taille des hétérogénéités ($h \approx 1$ cm) et ainsi d'éviter ce phénomène.

Après avoir présenté succinctement les résultats obtenus par la méthode théorique [4] et donner la loi de comportement considérée, nous décrivons le dispositif expérimental et la campagne d'essais menée. La troisième partie est consacrée dans un premier temps aux résultats types obtenus, puis à une analyse paramétrique portant sur l'influence du rapport eau/ciment (E/C) et de la température de coulée T_c .

1. APPROCHE THEORIQUE

Le béton hydraulique est un système hétérogène évolutif composé de trois phases distinctes : solide, fluide et gaz. Afin de modéliser le comportement rhéologique de ce matériau, une méthode d'homogénéisation périodique est utilisée. La loi de comportement macroscopique est obtenue à partir d'hypothèses sur le comportement des constituants et de leurs interactions à l'échelle microscopique. La méthode d'homogénéisation est bien adaptée lorsque le matériau présente un volume élémentaire représentatif et lorsque la séparation d'échelle entre la taille de ce volume élémentaire représentatif (quelques hétérogénéités) et celle de la sollicitation (longueur d'onde) est bien marquée. L'utilisation dans ce travail d'ondes de compression à basses fréquences ($f \leq 5$ kHz) conduit (Cf. §2-1) à générer des ondes de grandes longueurs par rapport à la taille des hétérogénéités.

La pâte interbulle que nous désignons par la matrice est constituée de particules solides élastiques (granulats, grains de ciment) dans un fluide visqueux (eau). Elle évolue lentement avec les réactions d'hydratation du liant. A chaque instant, nous considérons cette matrice comme un milieu viscoélastique (M^*). Les bulles de gaz en suspension sont considérées comme compressibles. Nous présentons ici les principaux résultats pour le cas du béton, issus d'une étude complète de ces milieux [5][6], prenant en compte les effets thermiques. Dans le cadre de notre étude, les bulles d'air restent en conditions adiabatiques. La méthode conduit à une loi macroscopique d'un milieu viscoélastique compressible [4] :

$$\sigma = (K + aM^*) \operatorname{div}(\mathbf{u}) \mathbf{I} + 2bM^* \varepsilon(\mathbf{u})$$

σ représente le tenseur macroscopique des contraintes, ε le tenseur des déformations, \mathbf{u} le déplacement macroscopique. a et b sont des facteurs de forme réels dans le cas d'un matériau isotrope. La compressibilité macroscopique est donnée par la phase gazeuse en concentration c :

$$K = \gamma P_g / c.$$

P_g est la pression atmosphérique et γ vaut 1,4 pour les gaz parfaits.

Il est important de remarquer que sous un champ de **sollicitation isotrope** (cas de la propagation d'ondes de compression), l'état de contraintes dans le matériau dépend des **propriétés en cisaillement de la matrice**. La forte différence de compressibilité entre la phase gazeuse ($K_g \approx 10^5$ Pa) et celle de la matrice ($K_m \approx 10^9$ Pa) fait que la variation de volume

de la matrice est négligeable, son module viscoélastique de volume n'apparaît pas dans le comportement macroscopique.

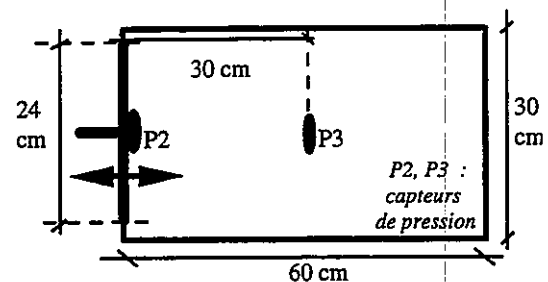
2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL : LE VIBROSCOPE

2.1. PRINCIPE

Le vibroscope permet de réaliser des essais vibratoires non destructifs à basse fréquence (100 Hz - 5000 Hz) sur des matériaux évolutifs hétérogènes. Le principe de l'essai repose sur la propagation d'ondes planes de compression permet la mesure de la compressibilité macroscopique du matériau. Elle évolue fortement pendant la prise : du fait de la présence des bulles d'air emprisonnées lors du malaxage, elle est forte au début, puis elle diminue considérablement avec la prise et le durcissement. Ce dispositif a été mis au point pour suivre la prise du béton cellulaire, matériau dont la phase gazeuse représente 50% du volume [4]. Il a été adapté pour d'autres matériaux dont le pourcentage en air est plus faible : enduit, mortier ($C_{air} \approx 5\%$) [5]. Dans le cas du béton hydraulique, la quantité d'air, de l'ordre de 2 %, suffit à rendre le matériau très compressible au départ et donc d'observer une évolution sensible de la compressibilité durant la prise.

Des capteurs de pression sont immergés dans un échantillon de matériau d'environ 40 litres. Ils détectent le passage de l'onde émise par un pot vibrant. A partir des temps d'arrivée du signal sur les différents capteurs, ainsi que de son amplitude, la célérité et l'amortissement de l'onde sont obtenus. La figure n°2 montre l'emplacement des capteurs dans le matériau.

Fig. n°2 : Schéma du vibroscope : emplacement des capteurs



2.2. MODULES RHEOLOGIQUES OBTENUS

L'essai réalisé étant non homogène, les paramètres de la loi de comportement sont obtenus par analyse inverse. La mesure de la célérité et de l'amortissement de l'onde émise dans le matériau permettent de déterminer complètement les valeurs complexes que prennent le module oedométrique macroscopique $K+(a+2b)M^*$ et le module viscoélastique $(a+2b)M^*$ [7]. De plus, comme a et b sont réels, on remarque que la phase de $(a+2b)M^*$ est la même que celle de M^* , c'est-à-dire la phase du module de la pâte interbulle. Son évolution traduit directement l'état « rhéologique » de la pâte : si la phase est nulle, la pâte est purement élastique et si elle atteint 90° , la pâte est purement visqueuse.

2.3. CAMPAGNE EXPERIMENTALE

La campagne expérimentale pour étudier l'influence du rapport E/C et de la température de coulée, notée T_c , a consisté à réaliser 6 essais (Cal1 à Cal6). Les valeurs des paramètres d'étude sont pour E/C : 0,4 et 0,6 et pour T_c : 10, 20 et 30°C . (Cf. tableau n°1). Pour tous les essais, les mêmes matériaux ont été utilisés : granulats Palvadeau 8/12, 1/4 et 0,315/1 et ciment CPA CAMI 52,5R (Ranville). Les deux formulations utilisées sont répertoriées dans le tableau n° 2.

Le pourcentage d'air indiqué dans le tableau n°1 a été mesuré à la sortie du malaxeur par un airmètre. On observe que pour un faible rapport E/C, la quantité d'air emprisonnée est plus importante : la quantité d'eau plus faible rend le malaxage plus difficile.

Tableau n°1: Conditions initiales des essais

NOM	Date	Tc (°C)	E/C	%air
Cal1	17/12/97	11,5	0,4	3,2
Cal2	07/01/98	12,5	0,6	1,5
Cal3	13/01/98	21,8	0,4	2,4
Cal4	21/01/98	19	0,6	1,5
Cal5	27/01/98	30,7	0,4	2,3
Cal6	04/02/98	28,3	0,6	1,6

Tableau n° 2 : Formulations (pour 1m3)

Composants	Cal1-Cal3-Cal5	Cal2-Cal4-Cal6
	E/C=0,4	E/C = 0,6
Granulats	989,3 kg	989,3 kg
Sable	777,4 kg	777,5 kg
Ciment	419,7 kg	326,8 kg
Eau	176,8 l	205,2 l

3. RESULTATS TYPES ET ANALYSE PARAMETRIQUE

3.1. RESULTATS TYPES SUR LES CARACTERISTIQUES DE L'ONDE

Les résultats de l'essai cal 3, représentant l'allure type des évolutions obtenues pour la célérité et l'amortissement, sont présentés dans ce paragraphe. Le temps $t = 0$ correspond au moment où l'eau est introduite dans le malaxeur.

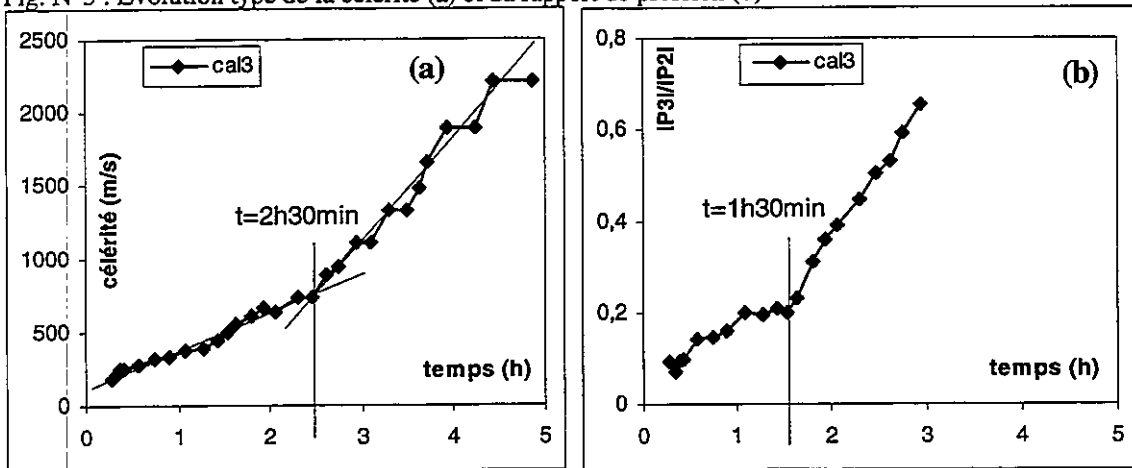
Célérité : L'évolution est suivie entre 0 et 5 heures. La courbe type est présentée en figure n°3 (a), et nous pouvons distinguer 2 périodes :

- entre 0 et 2,5 heures : la célérité augmente lentement de 150 à 400 m/s,
- après 2,5 heures : l'augmentation de la célérité devient plus rapide. La célérité atteint 2100 m/s au bout de 5 heures.

Nous remarquons sur cette courbe :

- la faible valeur de la célérité initiale : $C_i \approx 100$ m/s. Or, en considérant le matériau purement élastique en première approche, la vitesse initiale s'exprime par : $C_i = (K/\rho)^{1/2}$, avec la compressibilité macroscopique $K = \gamma P/c_{air}$, liée à la phase gazeuse et la masse volumique du matériau $\rho = 2300$ kg/m³ reliée à la matrice. Avec $P = 10^5$ Pa, $\gamma = 1,4$ et $c_{air} = 2,4\%$, on obtient $C_i = 50$ m/s. Cette valeur est proche de celle obtenue expérimentalement. Ainsi, même avec une faible quantité d'air, le matériau est très compressible au début de l'essai.
- une forte augmentation de la célérité durant l'essai : le niveau est multiplié par 20. Nous observons une forte évolution de la compressibilité macroscopique (x 400) en cours d'essais.

Fig. N°3 : Evolution type de la célérité (a) et du rapport de pression (b)



Amortissement : il est évalué à partir du rapport entre les niveaux de pression sur les capteurs P2 et P3. Pour les déterminer, le signal est élevé au carré puis intégré sur une durée T inférieure au temps d'arrivée de l'onde réfléchi. Or, à partir d'un certain niveau de célérité, le temps d'intégration du signal n'est plus suffisamment long pour avoir une mesure précise. L'évolution de l'amortissement est donc suivi sur une durée plus courte que la célérité. L'amortissement sera d'autant plus fort que la valeur de ce rapport est faible. L'évolution de

rapport P3/P2 est présentée en figure n°3 (b) pour l'essai Cal3. Elle se découpe en deux phases :

- entre 0 et 1 h 30 min., le rapport augmente légèrement et passe de 0,1 à 0,2 ;
- après 1 h 30 min., il augmente fortement jusqu'à 0,7.

Analyse

Nous observons sur chacune des courbes un point caractéristique, limite entre les deux phases. Le changement de phase se fait 1 heure plus tôt sur la courbe d'amortissement. Nous proposons ici une explication physique de ces deux différentes phases. Durant la première phase, les deux courbes évoluent lentement, les hydrates se forment petit à petit, puis forment des amas de plus en plus gros ; dans la deuxième phase, la célérité augmente rapidement et l'amortissement diminue fortement : les hydrates se sont connectés et constituent un squelette solide, la compressibilité du matériau diminue fortement : celui-ci fait prise et durcit. La transition nette entre ces deux phases peut être interprétée comme le seuil de percolation (premier chemin d'hydrates formés). Le décalage entre les points caractéristiques sur les 2 courbes peuvent provenir d'une moindre sensibilité de la célérité à la formation du premier chemin d'hydrates.

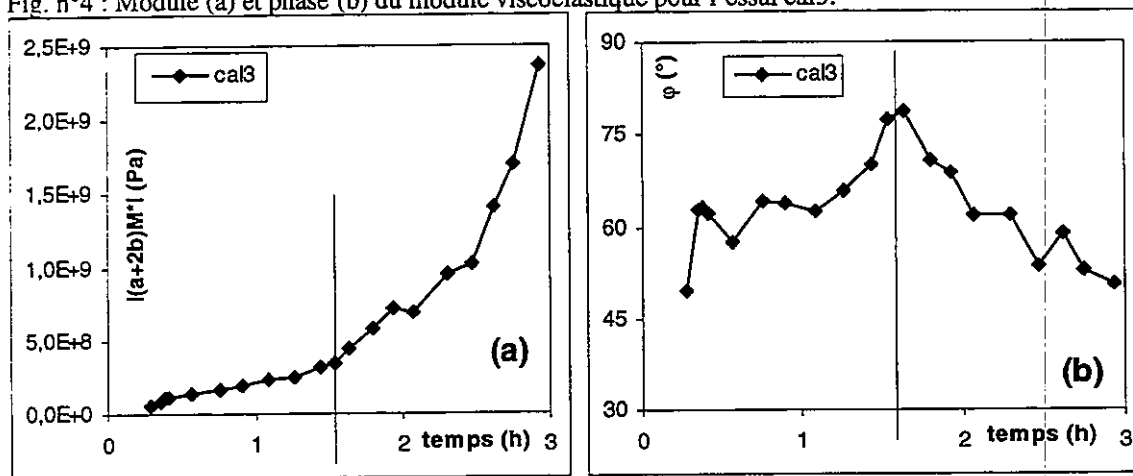
3.2. PARAMETRES RHEOLOGIQUES

A partir des mesures de célérité et d'amortissement (§ 2.2.), nous calculons les paramètres rhéologiques suivants de la loi de comportement : le module oedométrique et le module viscoélastique. Pour l'essai cal3, nous présentons l'évolution du module $(a+2b)M^*$ (fig. n°4(a)) et de la phase φ (fig. n°4(b)) du module viscoélastique, sur une durée de 3 heures correspondant au temps pendant lequel nous avons analysé l'amortissement. Rappelons ici que φ est aussi la phase du M^* et caractérise ainsi directement l'évolution de la pâte.

Le module et la phase évoluent en deux périodes :

- de 0 à 1h30 : le module augmente légèrement et la phase augmente également de 48 à 75° ;
- après 1h30 : le module augmente fortement jusqu'à $2,5 \cdot 10^9$ Pa. La phase quant à elle diminue pour revenir autour de 45°.

Fig. n°4 : Module (a) et phase (b) du module viscoélastique pour l'essai cal3.



Analyse

Nous remarquons sur ces deux courbes qu'une transition s'effectue au même moment ($t = 1,5$ h) et semble correspondre à celle observée sur la courbe d'amortissement. Nous proposons ici une approche rhéologique de l'évolution du béton en cours de prise. Pendant la première période, la phase augmente fortement, les hydrates se créent : ils conduisent à une augmentation de la viscosité de la pâte. Le module quant à lui évolue faiblement. Durant la

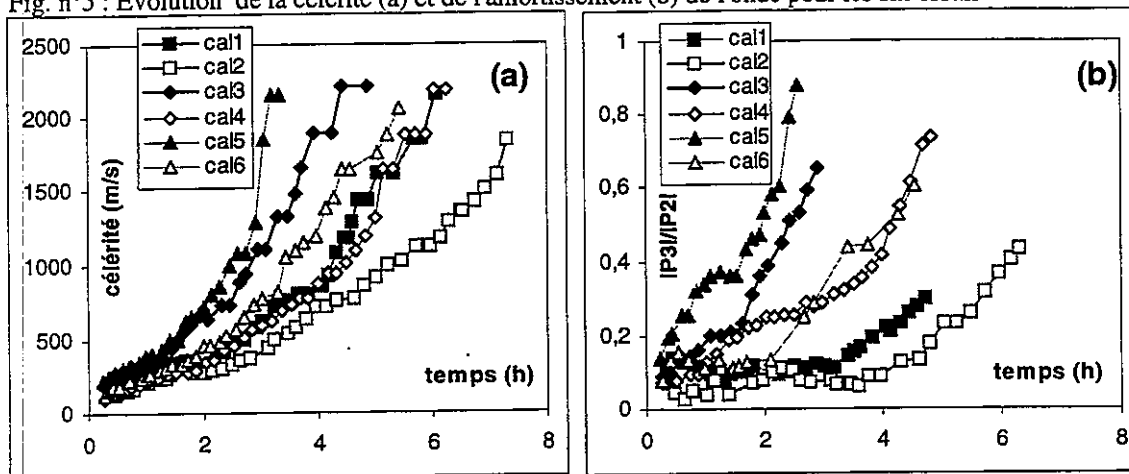
deuxième période, le module augmente rapidement et la phase diminue pour atteindre 45°. Le matériau fait prise : sa rigidité augmente fortement et la viscosité de la matrice chute. Cette analyse renforce l'idée que le point caractéristique est lié au seuil de percolation des hydrates.

3.3. ANALYSE PARAMETRIQUE

a) sur les caractéristiques de l'onde.

Nous analysons ici l'influence des paramètres d'études sur la célérité et l'amortissement de l'onde (Fig. n°5, essais cal1 à cal6).

Fig. n°5 : Evolution de la célérité (a) et de l'amortissement (b) de l'onde pour les six essais

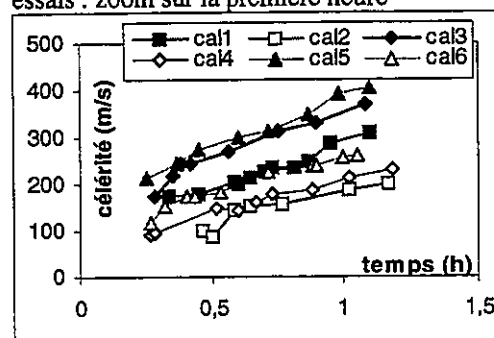


Sur la figure 5(a), nous retrouvons pour tous les essais les deux phases analysées précédemment.

Nous observons que durant la première heure, toutes les pentes des courbes de célérité sont les mêmes (Cf. Fig. n°6) : quelque soit la température de coulée ou le rapport E/C, le béton présente la même cinétique d'évolution. Les hydrates se forment de manière identique durant cette première période ;

On remarque ensuite que la durée de la première période dépend de T_c et de E/C. Plus T_c est forte, plus la première phase est courte, de même, plus E/C est faible et plus cette phase est courte. Pendant la deuxième phase, durant laquelle la célérité augmente rapidement, on observe que celle-ci augmente d'autant plus fortement que le rapport E/C est faible et que la température de coulée est forte.

Fig. n°6 : Evolution de la célérité pour les six essais : zoom sur la première heure



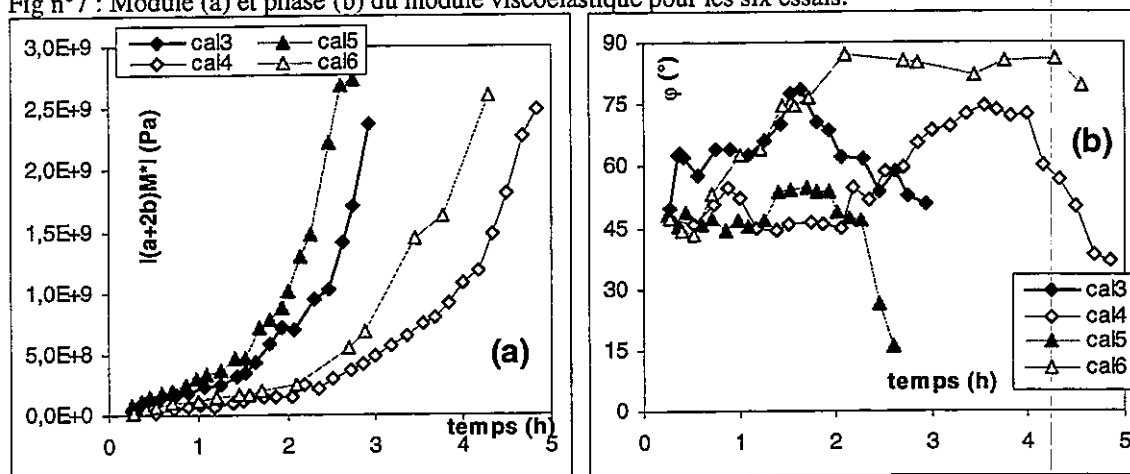
Sur la figure 5(b), on observe de nouveaux deux périodes. Le point de transition intervient soit avant soit à peu près en même temps que celui trouvé pour la célérité. Cette différence peut s'expliquer par une moindre précision de la mesure de l'amortissement. Pour ce qui est de l'influence des deux paramètres d'étude, une bonne cohérence avec les résultats connus sur béton est retrouvée : plus T_c est faible (de même, plus E/C est fort), plus les hydrates se connectent tardivement. Ainsi, l'augmentation forte du rapport de pression, donc la diminution de l'amortissement est tardif. De plus, dans les mêmes conditions, la pente de la deuxième phase est plus faible, ainsi, l'amortissement diminue moins rapidement. Ces

résultats sont tout à fait cohérents avec une analyse physique d'évolution du béton. Un faible E/C accélère la prise, la distance entre les grains de ciment diminuant ; une forte température de coulée conduit à augmenter la cinétique des réactions d'hydratation. Ceci conforte l'idée que ce point caractéristique est lié au seuil de percolation des hydrates.

b) sur les modules rhéologiques.

Nous traçons le module viscoélastique du matériau en fonction du temps pour les essais cal3, cal4, cal5 et cal6 (Fig. n°7).

Fig n°7 : Module (a) et phase (b) du module viscoélastique pour les six essais.



Nous retrouvons aussi sur ces courbes les deux périodes présentés précédemment. Le module augmente d'autant plus tôt que le rapport E/C est faible et que Tc est forte. Les hydrates étant plus proche se connectent plus vite, ainsi, la rigidité de la pâte augmente plus vite et plus tôt. Quant ψ , nous comparons les essais cal3 et cal4. On observe que :

- l'augmentation de la première phase semble reliée à la créations d'hydrates dans la pâte (sans connexion) qui rendent ainsi la matrice plus visqueuse ;
- le changement de période à lieu plus tôt pour un faible E/C. Les hydrates se connectent plus tôt, la partie élastique de la matrice augmente plus tôt. De plus, ce changement de période se fait dans les deux cas pour une valeur de la phase autour de 75°. Il semble que la cinétique de formation des hydrates soit la même quelques soit le rapport E/C.

En ce qui concerne l'essai cal5 (E/C = 0.4 ; Tc=30°C), on remarque que la phase ne présente pas la première période d'augmentation. Pour un tel rapport E/C, les particules de ciment sont proches et ainsi se connectent très rapidement, sans que l'augmentation de la viscosité ne soit sensible. La forte température de coulée, quant à elle, active les réactions d'hydratation. Ces deux conditions entraînent une augmentation rapide de la rigidité du matériau .

Les résultats obtenus sur l'influence du rapport E/C et de la température de coulée sur le module viscoélastique sont cohérents avec ceux obtenus sur la célérité et l'amortissement. Ils nous permettent une première analyse de l'évolution du béton en cours de prise.

CONCLUSION

Dans cet article, nous avons présenté l'étude de la rhéologie de bétons en cours de prise. Les essais à l'aide du vibroscope donnent accès à la célérité et à l'amortissement de l'onde émise dans le matériau. A partir de ces mesures, nous calculons les modules rhéologiques de la loi de comportement obtenue grâce à la méthode d'homogénéisation périodique.

Les caractéristiques de propagation des ondes de compression sont directement liées aux propriétés mécaniques du matériau, et donc à la formation des hydrates et à leur enchevêtrement. L'évolution de la célérité et de l'amortissement, ainsi que des modules rhéologiques montre un point caractéristique qui semble relié au seuil de percolation. L'analyse du module viscoélastique renforce cette interprétation.

La campagne expérimentale sur l'influence des paramètres E/C et Tc montre que les grandeurs mesurées, et donc les modules rhéologiques sont sensible à ces deux paramètres. Elle conduit à des résultats cohérents :

- plus E/C est faible, plus la prise se produit rapidement,
- plus Tc est faible, plus la prise se produit tardivement.

Cette caractérisation mécanique de l'évolution du béton en cours de prise pourrait être conduite pour d'autres matériaux polyphasés évolutifs du génie civil et dans d'autres domaines tels que l'agro-alimentaire ou encore la cosmétologie. D'autres processus d'évolution comme la gélification ou la thixotropie pourraient également être testés.

Une partie de cette étude a été réalisée et financée dans le cadre du Projet National Calibé, thème 3 : Résistance du béton dans les ouvrages, groupe Prismétrie-Maturométrie.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] SANCHEZ-PALENCIA E.(1985) *Current problems in high concentration suspensions*. Journal of theoretical and applied mechanics (special number), p 21-51.
- [2] SAYERS C.M., DALHIN A. (1993) *Propagation of ultrasound through hydrating cement pastes at early times*. Advancement on Cement Based Material, Vol. 1, p12-21
- [3] REINHARDT H.W., GROSSE C.V. (1996) *Setting and hardening of concrete continuously monitored by elastic waves*. Proceedings of the International RILEM Conference, Paisley, p415-425
- [4] VILLAIN G. (1997) *Caractérisation de la prise de matériaux à base de ciment par propagation d'ondes acoustiques et ultrasonores*. Thèse, 326p, ENTPE-INSA, Lyon.
- [5] ARNAUD L., BOUTIN C., VILLAIN G. (1995) *Etude de la rhéologie des matériaux faisant prise*. Les Cahiers de Rhéologie, CR du 30^{ème} colloque annuel du GFR, Bordeaux, Vol.14, n°1, p409-418
- [6] BOUTIN C., ARNAUD L., VILLAIN G. (1995) *Méthodes d'homogénéisation appliquées à la rhéologie des mousses*. Les Cahiers de Rhéologie, CR du 30^{ème} colloque annuel du GFR, Bordeaux, Vol.14, n°1, p241-250
- [7] BOUTIN C., ARNAUD L. (1995) *Mechanical characterisation of heterogeneous material during setting*. European Journal of Mechanics, A/Solids, Vol.14, n°4, p633-656

EVOLUTION DE LA STRUCTURE D'UNE PATE CERAMIQUE EN ECOULEMENT: CARACTERISATION PAR MESURE DE CONDUCTIVITE

Y. MELINGE, C. LANOS, M. LAQUERBE

Laboratoire GTMa, INSA de Rennes, 20 Av. des buttes de Coësmes, 35043 RENNES Cedex

RESUME

L'utilisation d'une méthode de mesure électrique de type résistivité peut permettre de caractériser le phénomène de ségrégation d'un fluide en écoulement. L'étude de l'écoulement d'une pâte céramique (mélange kaolin eau) soumise à une compression simple à vitesse constante illustre la démarche. La mise en place d'électrodes permet d'enregistrer localement les couples tension-courant mesurés durant l'écoulement. Les résultats ainsi obtenus révèlent l'existence d'une relation entre la réponse électrique de l'échantillon et sa teneur en eau. La technique de mesure utilisée permet de suivre et d'évaluer l'assèchement de l'échantillon durant un essai.

ABSTRACT

The use of an electrical measurement method like resistivity permits to characterise the phenomenon of segregation during a flow. An example is given by the study of a ceramic paste flow (mix of clay and water) induced by simple compression test at constant speed. Placing electrical electrodes permits a local registration of tension-intensity couple during flow. So results show a relation between electrical response of sample and water content. The used measurement technic permit to follow the water content of the flowing sample.

1. INTRODUCTION

La mise en écoulement de matériaux diphasiques tels que les pâtes céramiques, constituées d'un mélange de particules solides et d'un fluide interstitiel, favorise dans certains cas, une forme de ségrégation du mélange. L'apparition de ce phénomène durant un test d'identification du comportement rhéologique d'une pâte complique l'interprétation des grandeurs expérimentales mesurées. Il convient alors d'enrichir la mesure durant l'expérience afin de dissocier la dynamique d'une phase par rapport à l'autre. La caractérisation du comportement rhéologique de pâtes céramiques à l'aide d'un test de compression simple illustre bien le problème. Pour certaines conditions expérimentales, on constate un assèchement rapide et éventuellement important de certaines parties de l'échantillon en écoulement. Dans le but de caractériser cette transformation de la structure d'un mélange argile-eau durant ce type d'essai, une méthode de mesure de "résistance" locale a été développée. La mise en place de neuf paires d'électrodes sur les plateaux circulaires, applicateurs d'efforts d'un plastomètre, permet, durant la compression, l'évaluation du couple tension-courant associé à chaque paire d'électrodes. Ce type de mesure est réalisé sur des échantillons dont la teneur en eau initiale ($w = \text{masse d'eau} / \text{masse d'argile sèche}$) est comprise entre 0 et 32%.

Les mesures locales obtenues peuvent être présentées en associant au matériau un comportement électrique de type résistif. Cette approche se révèle insuffisante. Un comportement de type capacitif semble mieux adapté. Dans ce cas, l'évolution du couple tension-courant d'une paire d'électrodes, durant l'essai de compression, s'avère être liée à la variation locale de la teneur en eau. Le suivi de ces valeurs en différents points de l'échantillon permet de retracer l'histoire de l'évolution locale de la teneur en eau de la pâte durant un essai.

La technique de mesure utilisée et son traitement permettent d'envisager la surveillance de l'homogénéité de l'échantillon ou au contraire d'étudier les conditions de ségrégation (drainage et migration d'eau par exemple).

2. HOMOGENEITE D'UNE PATE CERAMIQUE EN ECOULEMENT

Des travaux antérieurs [1], [2], permettent d'illustrer l'influence des conditions de mise en écoulement d'une pâte céramique sur la conservation de son homogénéité. Pour ces mélanges essentiellement plastiques, d'eau et d'argile, un mouvement relatif de l'eau par rapport à la matrice granulaire peut apparaître durant un écoulement. Cette forme de ségrégation est d'autant plus rapidement visible que le milieu est drainant. Dans ce cas, les vitesses d'essai conditionnent la modification de la structure de l'échantillon. La figure 1 indique les résultats obtenus à l'aide d'un test de compression simple sur des échantillons de pâte (kaolin+eau) de teneurs en eau initiales voisines (32% et 33%). L'un a été comprimé à une vitesse de 0,15 mm/s et l'autre à 0,017 mm/s. Sur cette figure, le seuil de mise en écoulement K est tracé en fonction de la contrainte moyenne de compression P . On remarque que le seuil de mise en écoulement obtenu à forte vitesse tend à rester constant alors qu'à faible vitesse il croît linéairement avec la pression. La même pâte céramique apparaît donc plastique purement cohésive (type Von Mises) lorsqu'elle est testée à grande vitesse et plastique écrouissable (type Coulomb) lorsqu'elle est testée à petite vitesse. Dans le premier cas, l'eau n'a pas eu le temps de migrer au sein de la matrice en écoulement. La teneur en eau de l'échantillon après essai a diminué de 1%. Par contre à vitesse lente, l'eau a percolé au travers de la matrice granulaire en écoulement. La teneur en eau de l'échantillon après essai a diminué de près de 10%.

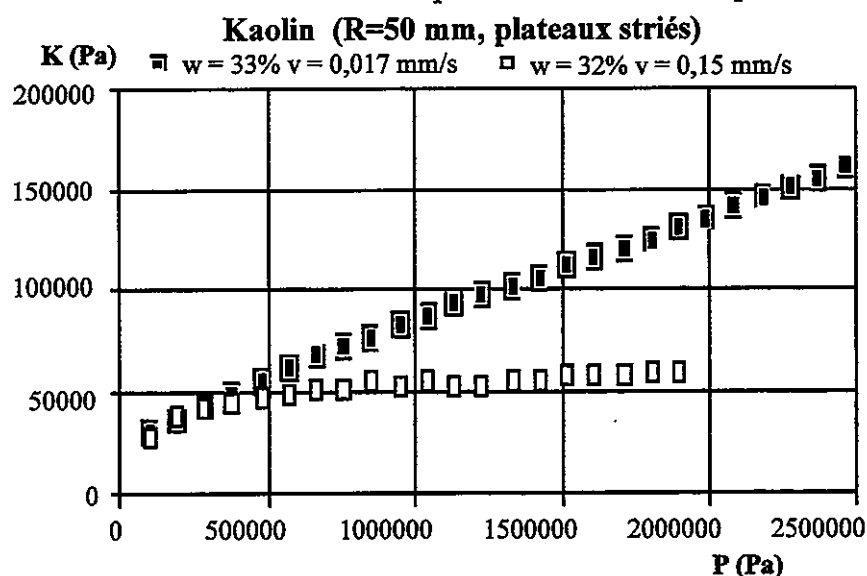


Figure 1 : influence de la vitesse de compression sur les propriétés du matériau.

3. METHODE DE CARACTERISATION

3.1 Moyens expérimentaux et matériaux

A l'image des résultats de la figure 1, une bonne identification du comportement rhéologique d'une pâte céramique impose le contrôle de l'homogénéité de l'échantillon durant le test. A cette fin, une mesure de type électrique est développée.

Les essais sont réalisés à l'aide d'un appareil de compression uniaxiale (figure 2). Les plateaux circulaires, parallèles, de rayon $R = 50$ mm sont striés de façon à recréer une condition d'adhérence à la paroi. Un capteur de force (SENSOTEC 41/572-05), mesurant l'effort de compression F , est interposé entre le bâti de la presse et le plateau supérieur. Le déplacement à vitesse \dot{v} constante du plateau inférieur est assuré par un piston hydraulique relié à un multiplicateur de pression à bain d'huile associé à un ensemble moteur pas à pas et vis à billes. Le déplacement de ce plateau est contrôlé par un capteur inductif (LN INDUSTRIES LVDT). Cette mesure permet l'estimation de h (hauteur de l'échantillon). Durant la compression, l'échantillon est libre de s'échapper radialement.

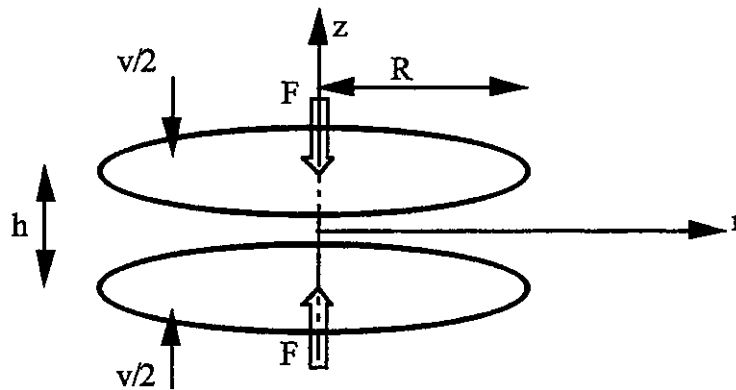


Figure 2 : Schématisation du plastomètre.

Chaque plateau est doté de neuf électrodes (3 mm de diamètre), isolées, réparties sur un diamètre. Ces électrodes, placées dans un même plan, sont alimentées par paire à l'aide d'un générateur de courant continu (SODILEC SNRC 0,2 - 120). La tension reste inférieure à 9,5V et le courant inférieur à 2 mA.

La totalité des données mesurées : F , h , différence de potentiel aux bornes des électrodes et l'intensité du courant délivrée par le générateur, est enregistrée sur une centrale d'acquisition (SOLARTRON Instruments SI 3535F). Le schéma du montage électrique utilisé est donné sur la figure 3. Il est différent du montage utilisé par [3] et [4], la mesure de tension se faisant directement aux bornes d'émission du courant et non à l'aide d'électrodes complémentaires.

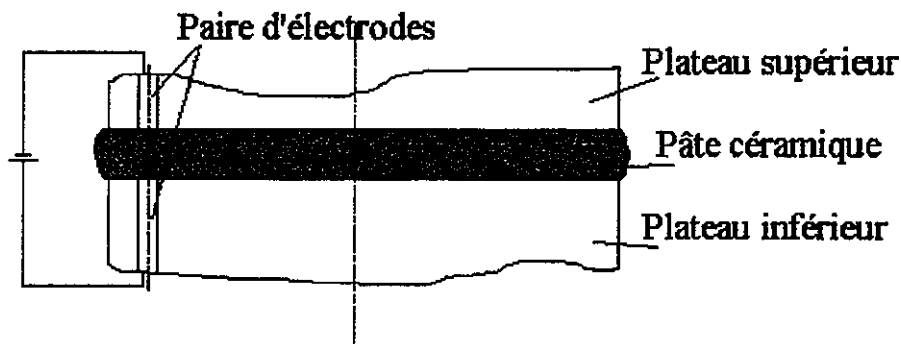


Figure 3 : Schématisation du montage électrique de mesure.

La pâte céramique utilisée pour les différents essais est un mélange d'argile de type kaolin, en poudre de grade C, et d'eau. Ce kaolin est le même que celui utilisé pour les essais présentés dans la figure 1. Les teneurs en eau initiales des pâtes testées sont de 0%, 20%, 25%, 30% et 32%.

3.2 Protocole expérimental

Un cylindre de pâte de 100 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur initiale constitue l'échantillon. Pour chaque teneur en eau initiale analysée, deux essais sont réalisés afin de juger de la reproductibilité des résultats et éliminer l'effet dû à la mise en forme de l'échantillon.

Au cours d'un test, les mesures du couple tension-courant associées à chaque paire d'électrodes sont réalisées à trois hauteurs de compression différentes. Ces mesures sont faites à l'arrêt. La première mesure est effectuée juste après la mise en contact des plateaux avec l'échantillon (hauteur notée h_1). La seconde est effectuée après compression approximative de la mi hauteur initiale (hauteur notée h_2) et la dernière lorsque l'effort maximum autorisé par la presse est atteint (hauteur notée h_3). L'alimentation est maintenue pour chaque mesure pendant dix secondes, la mesure de la tension et du courant (cadence de mesure: 10 cps/s, temps d'intégration: 1/50 s) étant réalisée durant les phases transitoires. Pour l'exploitation des données, seule la phase stabilisée des signaux est utilisée. Sur la base des résultats de la figure 1, les essais seront réalisés avec une vitesse de compression constante de 0,005 mm/s, favorable à l'apparition d'un assèchement important de l'échantillon.

4. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les couples tension-courant ont été évalués pour chaque paire d'électrodes, chaque hauteur (h1, h2, h3) et chaque teneur en eau initiale. Pour chaque hauteur, quatre alimentations successives des électrodes ont été réalisées. Ceci afin de vérifier une éventuelle influence du temps sur la mesure.

Une première analyse consiste à estimer la résistance, calculée par la loi d'Ohm, associée à chaque valeur du couple tension-courant.

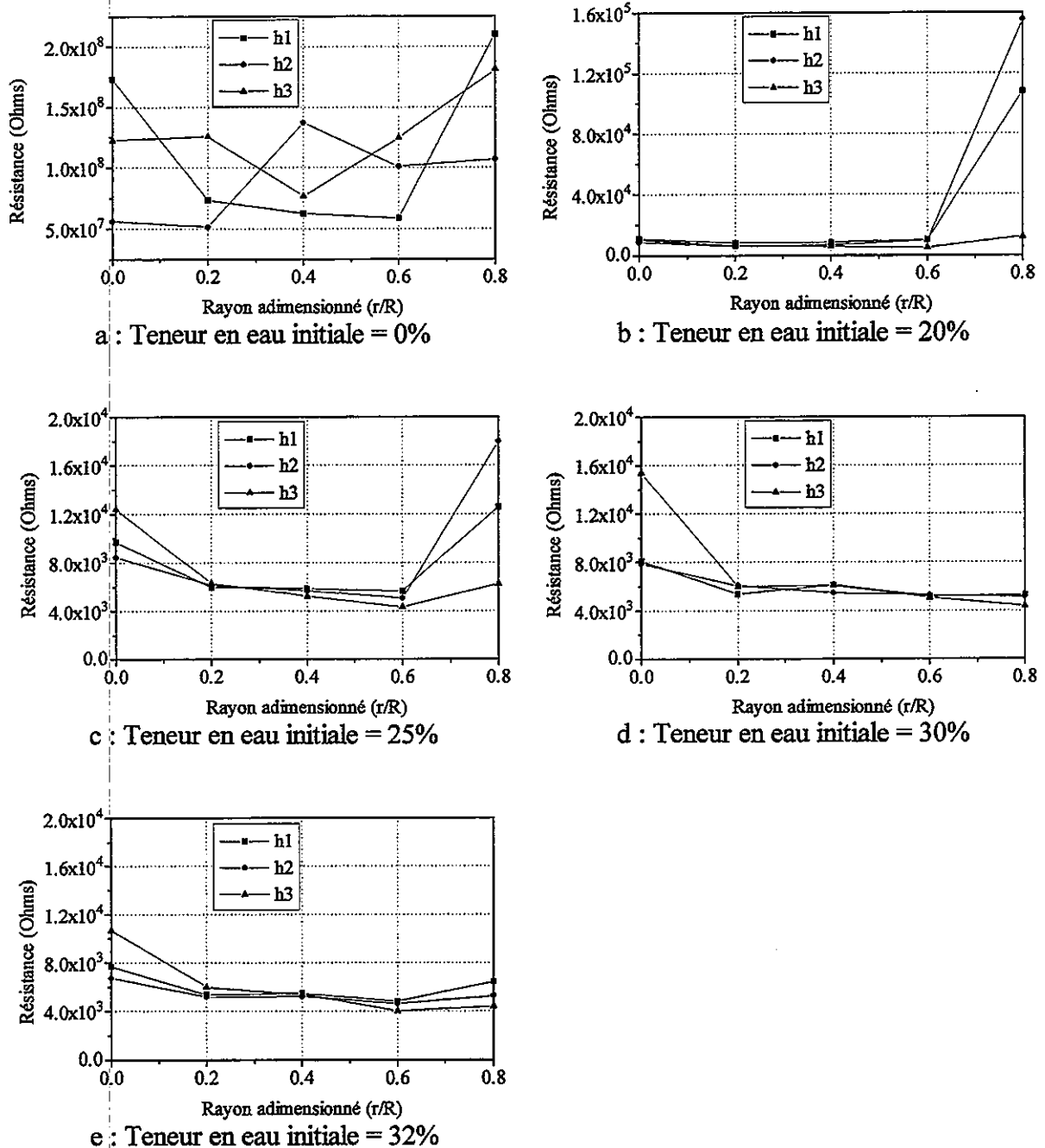


Figure 4 : Evolution de la Résistance suivant le rayon des plateaux pour différents w.

Les graphes de la figure 4 montrent l'évolution de la résistance en fonction de la position r du point considéré sur le rayon du plastomètre (repéré par r/R), pour les différentes teneurs en eau initiales. Différents commentaires peuvent être énoncés:

- Il apparaît indispensable que l'échantillon possède une teneur en eau minimum afin que les résultats obtenus soient exploitables. En effet, en présence d'argile sèche, graphe a, la réponse est bruitée. Une nette amélioration apparaît lorsque la teneur en eau initiale croît.

- Globalement, plus la teneur en eau est importante, plus la résistance est basse (graphe b à e).

- Au centre des plateaux (entre $r/R = 0$ et $0,2$) on remarque (graphe b à e), en fin de compression ($h3$), une augmentation de la résistance suggérant l'assèchement de cette zone de l'écoulement au cours de la compression. Ceci est particulièrement visible pour les teneurs en eau initiales élevées (30% et 32%). L'assèchement ne peut se produire qu'à partir d'un minimum de teneur en eau (problème de saturation).

- En périphérie des plateaux ($r/R = 0,8$) on remarque la présence de valeurs élevées de résistances (graphe b à e). Ce phénomène est d'autant moins marqué que la teneur en eau initiale est élevée. Il disparaît en fin d'essai ($h3$). Un effet de bord peut être responsable de ces réponses. A l'échappement des plateaux, une zone de traction apparaît au sein de la pâte. Une fragmentation de la pâte, par rupture en traction, contribue à augmenter la résistance locale. Plus la pâte est cohésive (teneur en eau croissante) moins le risque de rupture est important. Enfin, la zone de traction est d'autant plus éloignée de $r/R=0,8$ que h est faible.

L'ensemble des résultats évoqués semble montrer que le paramètre résistance est assez représentatif du paramètre teneur en eau. L'assèchement attendu au centre de l'échantillon s'accompagne d'une augmentation de la résistance et l'effet de bord perturbe logiquement la résistance. Cependant, Pour les abscisses adimensionnées, $r/R = 0,2, 0,4$ ou $0,6$ et ce quelle que soit la teneur en eau, il apparaît que les résistances obtenues restent indépendantes de h . Ceci remet en cause le fait d'assimiler le matériau testé à une résistance pure, caractérisée par sa résistivité. Il convient alors de distinguer dans le phénomène de conduction un effet d'interface, prédominant, entre les électrodes et le mélange argile-eau couplé à une conduction faible dans le corps de la pâte. La figure 5 rassemble toutes les données des essais effectués et permet l'analyse de la relation entre tension et courant.

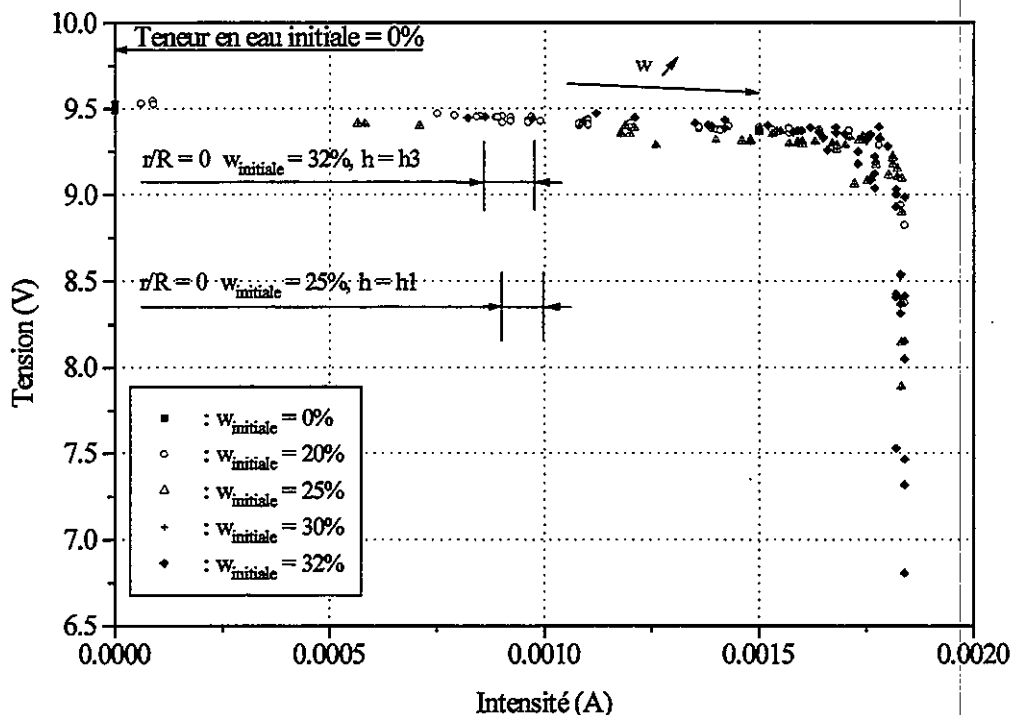


Figure 5 : Relation tension courant pour l'ensemble des données.

Sur ce graphique, on remarque tout d'abord que le caractère résistif, retenu pour l'analyse précédente, est remis en cause. Le comportement de la pâte s'apparente mieux à celui d'un conducteur capacitif non parfait. On distingue nettement sur ce graphique deux asymptotes linéaires caractéristiques de la réponse du système formé par l'échantillon et les paires

d'électrodes. Les points caractéristiques des essais à teneurs en eau initiales croissantes se décalent globalement vers les fortes intensités, ce qui était traduit par une diminution de la résistance lors des interprétations précédentes. Relier chaque point des deux droites asymptotiques à une teneur en eau n'est cependant pas possible, puisque, en particulier pour une hauteur h_1 , à une teneur en eau initiale fixée, les points caractéristiques de toutes les paires d'électrodes ne sont pas superposés. En fait, la réponse de chaque paire d'électrodes chemine sur ces droites asymptotiques.

Cependant, pour une valeur fixée de la teneur en eau initiale et une paire d'électrodes, la migration du fluide interstitiel entraîne l'apparition d'un "chemin" du couple tension-courant, devant caractériser l'assèchement local constaté expérimentalement. Les points de la figure 5, correspondant aux mesures réalisées à $r/R = 0$, illustrent ce propos. Pour cette paire d'électrodes, les points caractéristiques de la fin de l'essai (h_3) réalisé avec une teneur en eau initiale de 32% sont superposés avec les points caractéristiques du début de l'essai (h_1) réalisé avec une teneur en eau initiale de 25%. On constate bien un assèchement local (environ 7%) dont l'ordre de grandeur est correct.

Les réponses tension-courant sont donc directement représentatives de l'évolution de la teneur en eau locale évaluée au droit d'une paire d'électrodes. Le caractère intrinsèque de ce type de réponse n'est pas établi. Cependant, pour un matériau donné, la technique utilisée permet au moins de mettre en évidence et évaluer les phénomènes de migration.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

La mise en place d'une technique de mesure de la conductivité locale d'un fluide en écoulement (compression simple) permet d'envisager la surveillance de son homogénéité durant un essai. La résistance électrique locale constitue un paramètre dont l'évolution semble globalement traduire les variations de la teneur en eau des pâtes céramiques testées. Cependant, l'ensemble des mesures réalisées, montre que les matériaux analysés présentent un caractère capacitif prédominant, dont la relation tension-courant est identifiée. Cette relation, bien que non intrinsèque, permet d'associer à chaque réponse électrique locale une teneur en eau locale. La technique de mesure utilisée permet ainsi de suivre les modifications de structure du mélange durant l'essai.

L'exploitation des phases transitoires des signaux électriques recueillis constitue un complément d'étude nécessaire à la construction d'une réponse type de l'ensemble des paires d'électrodes, contribuant ainsi à améliorer un outil non destructif et non intrusif de caractérisation des matériaux.

6. REFERENCES

- [1] Lanos C., Vuez A. (1997) Analyse de la texture des produits pulvérulents. Cahier de rhéologie vol XV, n°4, 21-30
- [2] Lanos C., Doustens A. (1994) Rhéométrie des écoulements entre plateaux parallèles: réflexions Eur. Jour. Mech. Eng., vol 39, n°2, 77-89.
- [3] Van Gemert D., Janssens H., Van Rickstal F. (1996) Evaluation of electrical resistivity maps for ancient masonry. Materials and structures vol. 29, 158-163.
- [4] Van de Steen B., Wuitens B., Vervoort A. and Van Gemert D. (1998) Evaluation of mineral building materials : Problems related to resistivity methods. Materials and structures vol. 31, 126-132.

INSTABILITE DU FRONT DE RETRAIT LORS DU SECHAGE D'UNE SUSPENSION D'ARGILE ENTRE DEUX SURFACES SOLIDES

Philippe COUSSOT, Claude GAUTHIER, Djaouida NADJI
*Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (UMR 113 LCPC-CNRS), 2 Allée
Kepler, Cité Descartes, 77420 Champs sur Marne
email : philippe.coussot@lcpc.fr*

Résumé. Le séchage d'une suspension eau-argile au sein d'un empilement granulaire donne lieu à la formation de voiles d'argile sèche s'appuyant sur plusieurs grains. Ces voiles peuvent se situer à une distance importante (de l'ordre du rayon des grains) du point de contact entre les grains et résultent en général de la déstabilisation de la surface libre lors du séchage d'une suspension entre deux surfaces solides. On montre que l'instabilité du front de retrait au cours du séchage dans un dièdre résulte de l'augmentation de la concentration solide au sein de l'ensemble de la suspension. De plus les caractéristiques principales de ce phénomène peuvent être prédites si l'on considère qu'il s'agit d'une instabilité du type Saffman-Taylor pour un fluide à seuil.

Instability of the withdrawing front of a clay-water suspension slowly drying between two solid surfaces

Abstract. Drying a clay-water suspension within a bead pack leads to the formation of dry clay veils between grains. These veils may be situated at a distance of the order of grain radius from the point of contact between grains and result from the destabilization of the withdrawing front when the suspension dries between solid surfaces. For sufficiently slow drying, no significant gradient of solid fraction develops in the suspension and the different aspects of this instability seem to be in favor of a drying more or less "as a whole". Moreover the characteristics of the instability are predicted theoretically, assuming that we are dealing with a Saffman-Taylor instability for yield stress fluids.

Introduction

L'étude de la résistance au décolmatage des chaussées poreuses (formées d'un squelette granulaire à pores connectés constituant les couches superficielles de certaines routes) nous a conduits à réaliser des cycles imbibition-séchage (à température ambiante) de suspensions diluées d'argile (montmorillonite sodique) dans des empilements de billes de verre (diamètre 50 à 90 μm). On a ensuite prélevé des plaques de matériau à l'intérieur du massif et observé la surface à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Du fait des forces capillaires, l'évaporation de l'eau conduit à un retrait de la suspension, dont la concentration augmente en parallèle, sous forme de ménisques entre des particules proches. On s'attendait donc, après séchage complet, à trouver des dépôts d'argile très près des points de contacts des particules. Or il n'en est rien. On observe au contraire des couronnes d'argile ou leurs empreintes, d'un diamètre variable, qui peut être de l'ordre du rayon des billes (Fig.1), qui s'appuient sur les surfaces de plusieurs particules. Avec des sphères de plus grande taille (5 mm) ou un système sphère-plan des traces symétriques sur les deux faces sont obtenues après évaporation, montrant que celles-ci étaient jointes par un voile d'argile analogue.

Ces voiles d'argile sont déterminants pour le colmatage et/ou la cohésion du massif. Dans le but de prédire cette cohésion à partir de la théorie de l'homogénéisation, il est nécessaire de comprendre le mécanisme de formation de ces dépôts argileux. Pour cela nous avons réalisé des expériences de séchage de ces suspensions au sein de géométries plus simples permettant

d'observer et de quantifier le phénomène. Nous commençons par présenter les instabilités du front de retrait lors du séchage d'une suspension d'argile dans un dièdre. Nous montrons que cette instabilité est liée à un séchage en masse, c'est-à-dire sans gradient de concentration notable au sein du matériau. Dans ce cadre il est possible de prédire les conditions de développement de cette instabilité en prenant en compte le fait qu'il s'agit d'un fluide à seuil soumis à l'instabilité de Saffman-Taylor.

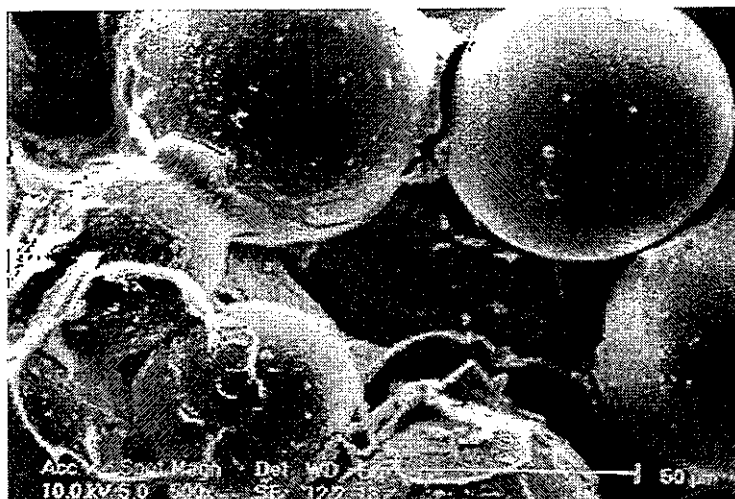


Figure 1 : Vue (a) de l'intérieur du massif de billes après séchage complet de la suspension eau-argile avec des voiles d'argile sèche situées autour des points de contact entre les billes.

1 Séchage dans un dièdre

On utilise un dièdre avec un angle faible constitué de lames de verre, permettant d'observer facilement le phénomène (Fig. 2). Dans ce cas la surface d'évaporation (surface libre) initiale est approximativement (en faisant abstraction de la courbure de la surface libre perpendiculairement au dièdre) constituée d'une partie rectangulaire ("front") et de deux parties triangulaires ("surfaces latérales"). Cependant, comme pour les ménisques compris entre deux sphères, l'évaporation induit une augmentation de la fraction solide et, principalement, du fait des forces capillaires, un "déplacement" de la suspension vers le point de contact des deux plans. Lorsque l'évaporation est complète un réseau de membranes d'argile reliant les deux lames de verre subsiste. Après séparation de ces lames il y a une parfaite symétrie des deux traces, ce qui montre qu'il s'agit encore de voiles s'appuyant sur chaque paroi.

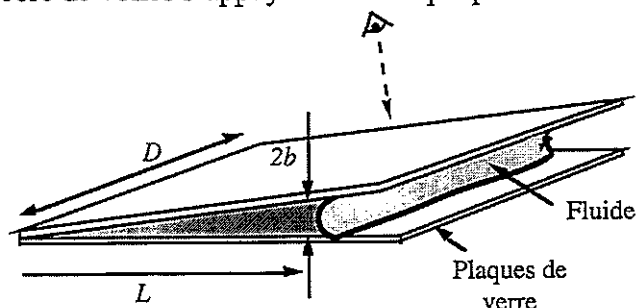


Figure 2 : Principe de l'expérience de séchage de la suspension eau-bentonite dans un dièdre.

Un film de l'évaporation montre (Fig.3) qu'au début le retrait du ménisque est régulier et son profil est à peu près rectiligne. Puis ce profil commence à onduler. Les irrégularités qui se propagent initialement dans la direction générale du retrait prennent ensuite des directions perpendiculaires. La pénétration de l'air isole ainsi des parties de la suspension qui s'immobilisent. Le retrait de la suspension se poursuit alors sur le front avant, dans la direction initiale, tandis que les parties restées en arrière forment des presqu'îles, desquelles l'eau continue à s'évaporer, et qui, par conséquent, se rétractent. Dans le front en mouvement le

phénomène se reproduit ce qui laisse finalement la série de voiles toujours interconnectée. A volume de fluide fixé, les premières ondulations du front se produisent d'autant plus tôt au cours du retrait que la concentration solide initiale est grande. Cependant, lorsque la concentration dépasse une valeur critique qui dépend de la vitesse de séchage et de la géométrie du problème, un autre phénomène se produit : des lignes de fracture se propagent d'abord du front vers l'arête du dièdre, puis d'autres fractures se forment plus ou moins perpendiculairement à celles-ci. Ces fractures provoquent des "ouvertures" de la suspension et la séparent en petits îlots totalement disjoints.

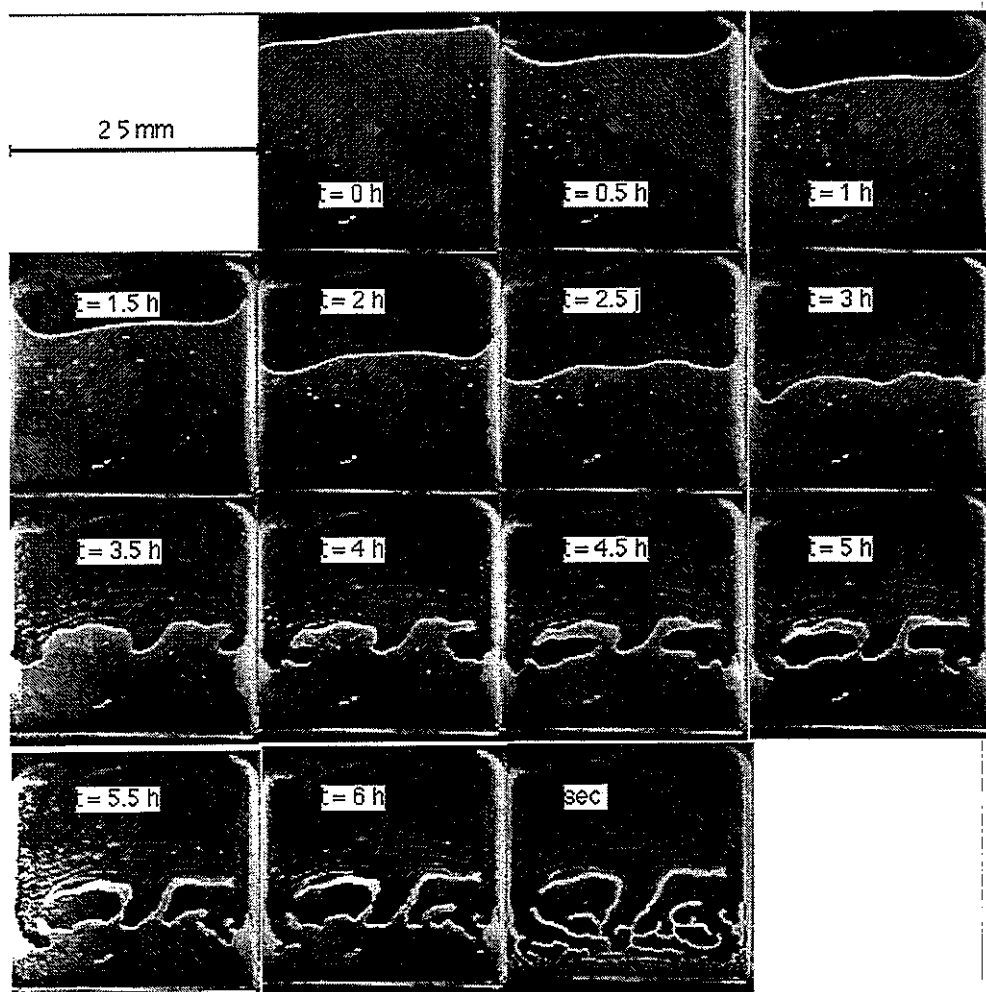


Figure 3 : Vue, à travers l'une des plaques de verre, de l'évolution d'une suspension eau-argile ($\phi=0.43\%$) à différents moments au cours du séchage dans un dièdre étroit ($D=26$ mm, $2\beta=1.33^\circ$). La suspension se retire progressivement vers la ligne de contact entre les plans (en bas sur les photos). Essentiellement la surface libre, plus claire à cause de la réflexion de la lumière, est visible. Celle-ci avance d'abord lentement vers l'arête du dièdre, puis se met à onduler.

2 Expériences complémentaires et éléments d'interprétation physique

Au cours du séchage d'une suspension, du fait du flux d'eau sous forme de vapeur qui traverse la surface libre, la concentration solide du système suspension-air tend a priori à augmenter près de l'interface. Dans le cas de suspensions de silice, ceci peut donner lieu à des fractures régulièrement espacées [1]. Au cours du séchage, les gels de polymères ou les pâtes d'argile peuvent quant à eux se contracter dans un premier temps puis se fracturer [2-3]. Le gradient de concentration solide entre la surface d'évaporation et l'intérieur de l'échantillon est d'autant plus marqué que le temps de séchage est court par rapport au temps nécessaire au système pour rééquilibrer sa concentration.

Remarquons d'abord que la géométrie que nous utilisons est très particulière puisqu'elle permet l'évaporation à la fois par le "front" de retrait, confiné entre les deux surfaces solides, et par les surfaces latérales (triangulaires) du dièdre. Il est d'emblée tentant de penser que, les phénomènes observés se produisant essentiellement au niveau du front de retrait, l'évaporation ou bien un éventuel gradient de concentration très élevé près de la surface du front jouent un rôle fondamental vis à vis de l'instabilité. Il est cependant possible d'écarter ces hypothèses. En effet un front de séchage concentré formerait une suspension ayant un seuil de contrainte [4-5] qui augmenterait rapidement avec l'accumulation des particules solides au cours du retrait et serait de plusieurs ordres de grandeur supérieur aux contraintes résultant des forces capillaires latérales. Dans ces conditions, le retrait de la suspension devrait s'effectuer soit le long des surfaces libres latérales, soit sous forme de fractures au niveau de l'interface principale. Cette hypothèse peut définitivement être écartée en réalisant des expériences analogues dans des dièdres en ajoutant un film d'huile sur le front d'avancement. En effet, dans ce cas, l'instabilité se déclenche à peu près au même moment et se développe de manière grossièrement analogue, alors que l'évaporation ne peut se produire que par les cotés du dièdre, et donc, aucun phénomène ne permet d'induire une accumulation des particules près de l'interface suspension-huile (ceci montre en outre que l'évaporation par le front de retrait est négligeable dans la phase initiale du séchage (avant la formation des premiers doigts)).

Nous avons aussi réalisé des expériences dans des dièdres de grande largeur, de façon à minimiser les effets de bord, et observé les évolutions de la couleur de la suspension au cours du temps. Il est apparu d'une part qu'aucun gradient de concentration latéral (en partant des bords) significatif ne se développait, et d'autre part, que les effets de bord n'influençaient le départ de l'instabilité au-delà d'une distance des bords de l'ordre de la hauteur. *On peut donc en conclure que le moteur de l'instabilité n'est pas la formation d'un gradient de concentration près de l'interface suspension-air mais plutôt l'augmentation globale de la concentration solide et le retrait du fluide vers l'arête du dièdre* [6].

3 Nature du mouvement dans le dièdre

Au sein de ces suspensions la position de chaque particule d'argile résulte d'un équilibre entre des forces d'attraction de type van der Waals et des forces de répulsion liées à la diffusion (double-couches) dans l'eau des cations échangeables à la surface des particules. La loi de comportement mécanique de ces mélanges, quoique complexe, est assez bien connue [4, 7]. Au-delà d'une concentration critique il y a formation d'un réseau (d'interactions) entre les particules, ce qui induit l'existence d'un seuil de contrainte (τ_c). En outre ces fluides sont fortement thixotropes, ce qui peut en particulier engendrer un comportement instable lié à un minimum dans la loi de comportement [8] mais, pour des mouvements aussi lents et réguliers que ceux qui nous concernent ici, les effets liés à la thixotropie sont très probablement négligeables. En revanche le seuil de contrainte peut jouer un rôle important puisque, d'une part, il représente une part prédominante des contraintes visqueuses pour des mouvements lents (les dissipations de type hydrodynamique liées aux mouvements de l'eau interstitielle) restent négligeables, et, d'autre part, il augmente rapidement avec la concentration solide.

Considérons le cas idéal d'une suspension dans un dièdre avec une interface suspension-huile le long du front de retrait. Dans la mesure où l'évaporation par ce front reste faible, des conclusions analogues pourraient être tirées du cas du séchage avec une interface suspension-air le long de ce front. Une petite tranche de suspension perpendiculaire au dièdre est traversée par des flux d'eau qui s'échappent sous forme gazeuse par les cotés du dièdre. Le bilan des flux dans la direction Ox (vers l'arête du dièdre) doit être approximativement nul puisqu'il n'y a pas de flux d'eau aux frontières de la suspension dans cette direction. En revanche les flux latéraux induisent une augmentation de la concentration solide. Comme le nombre de particules solides reste quant à lui constant ceci se traduit par une diminution de volume de la tranche. Chaque tranche de ce type entre le front d'avancement et l'arête du dièdre subit ainsi une rétraction qui induit un mouvement d'ensemble des particules solides. Supposons que le flux d'eau (q) sous forme vapeur par unité de surface liquide est constant. Alors, pendant un petit intervalle de

temps Δt , au niveau x par rapport à l'arête du dièdre, les particules solides avancent d'une distance $qx\Delta t/D$ vers l'arête du dièdre. Pendant ce temps la concentration solide (ϕ) augmente en valeur relative de $2q\Delta t/D$.

Ainsi le réseau de particules a tendance à se rétracter sur lui-même tout en avançant lentement vers l'arête du dièdre. L'augmentation de ϕ intervient seulement au second ordre et on peut considérer que pendant un petit laps de temps le réseau de particules reste à peu près constant. En revanche le mouvement de cette tranche de réseau "moyen" est tout à fait fondamental car nous avons affaire à des fluides à seuil pour lesquels, le moindre "écoulement" au-delà d'une déformation critique nécessite des efforts finis. Finalement ce réseau de particules solides se comporte un peu comme une éponge imbibée d'eau et coincée entre deux plans. Lorsqu'on presse cette éponge il faut appliquer une force suffisante pour faire sortir l'eau et vaincre les frottements de l'éponge contre les plans.

Le problème se ramène alors à celui du retrait, au sein d'un dièdre, d'un fluide devenant de plus en plus visqueux. Les forces qui jouent un rôle prédominant sont alors les forces capillaires et les forces visqueuses, et l'instabilité de l'écoulement de ce fluide n'est pas sans rappeler celle de Saffman-Taylor [9]. Pour une cellule de largeur donnée et en négligeant les effets de bord, une instabilité se produit alors avec un fluide newtonien uniquement lorsque la vitesse moyenne de déplacement du front dépasse une valeur critique. Dans notre cas, les mouvements sont extrêmement lents (inférieurs au mm/h) mais une théorie de l'instabilité due au déplacement d'un fluide à seuil par un fluide peu visqueux dans une cellule de Hele-Shaw [10] a montré que cette instabilité peut se produire même à des vitesses infiniment faibles lorsque τ_c est supérieur à une valeur critique. Ceci est qualitativement cohérent avec nos observations dans le cas du séchage. En effet la concentration solide au sein de l'ensemble du fluide augmente progressivement au cours du retrait du fait de l'évaporation. Au-delà d'une certaine distance de retrait, cette concentration peut dépasser la valeur critique correspondant au seuil de contrainte critique conduisant à une instabilité. Des fluctuations du front peuvent alors dégénérer. Ce phénomène est irréversible car, par la suite, ϕ (et donc τ_c) augmente sans cesse au cours de l'évaporation.

4 Critère d'instabilité lors du séchage lent d'une suspension dans un dièdre

Les calculs détaillés de Coussot [10] prenant notamment en compte les expressions des champs de pressions et de vitesses s'appliquent à l'écoulement entre deux plaques parallèles proches. On peut renouveler de manière plus simple cette analyse d'instabilité dans le cas d'un dièdre et appliquer ces résultats au cas du séchage d'une suspension, en appliquant l'approche de Hill [11] au cas d'un fluide à seuil poussé par un fluide de viscosité négligeable. Pour cela nous avons besoin, pour ces suspensions, de l'équivalent d'une loi de Darcy : perte de pression (Δp) par unité de longueur Δx en fonction de la vitesse moyenne d'écoulement U (positive selon x) pour un écoulement permanent laminaire uni-dimensionnel à travers un milieu poreux (ou entre deux plaques parallèles séparées par une distance $2b$). Le comportement de ce type de suspensions [12-13] en cisaillement simple permanent peut en général être modélisé par $\dot{\gamma} = 0 \Leftrightarrow \tau < \tau_c$; $\dot{\gamma} \neq 0 \Leftrightarrow \tau = \tau_c + f(\dot{\gamma})$ où τ est l'amplitude de la contrainte tangentielle, et $\dot{\gamma}$ l'amplitude du gradient de vitesse. f est en général une fonction continue croissante (sauf pour les fluides à minimum (Cf [8])) de $\dot{\gamma}$ qui est telle que $f(0)=0$. Dans ces conditions, d'après l'équilibre des forces sur une portion de fluide entre deux plaques, l'équivalent de la loi de Darcy pour les fluides à seuil (en l'absence de glissement) doit prendre la forme suivante [10] :

$$\frac{\Delta p}{\Delta x} = -\alpha \left[\frac{\tau_c}{b} + F(|U|, b) \right] \quad (1)$$

où α est le signe de U et F est en général une fonction positive qui décroît avec b , croît avec $|U|$, et tend vers zéro quand U tend vers zéro. La forme exacte de F dépend bien entendu de f mais n'a pas d'importance pour les mouvements très lents qui nous concernent puisqu'elle tend

alors vers zéro. L'équation (1) exprime à nouveau le fait qu'un écoulement a lieu uniquement lorsque la différence de pression entre les bornes de l'écoulement est suffisamment grande. En l'absence d'écoulement, l'équation (1) n'est pas valable, le gradient de pression est indéterminé et inférieur en valeur absolue à τ_c/b .

Supposons maintenant que ce fluide pousse ou est poussé par un autre fluide de viscosité négligeable. Lorsque l'écoulement est stable la frontière (front) entre les deux fluides reste perpendiculaire (selon z) à la direction du mouvement. Considérons une petite perturbation périodique de ce front $\eta = \varepsilon \exp(ikz + \omega t)$, où ε est beaucoup plus petit que D et L (respectivement la largeur de fluide selon z et la longueur de fluide selon x), k est le nombre d'onde, ω le taux de croissance de la perturbation et t le temps. La longueur du fluide visqueux dépend donc maintenant de z et vaut $L + \eta$. On suppose que l'angle de mouillage (θ) et la courbure de la surface libre dans le plan (x,y) reste constants. La force additionnelle par unité de surface (dp), appliquée au fluide et résultant du déplacement local η , peut être grossièrement estimée. Il s'agit de la somme de la force (due à la viscosité) liée à l'écoulement supplémentaire de fluide et de celle (due à la tension superficielle) liée à la nouvelle courbure du front dans le plan (x,z) :

$$dp = \left[-\alpha \left(\frac{\tau_c}{b} + F(|U|, b) \right) - \sigma k^2 \right] \eta \quad (2)$$

où σ est la tension interfaciale. Si cette force additionnelle est du signe de η , tout déplacement sera amplifié ce qui conduira à l'instabilité du front. Compte tenu de ce qui a été dit plus haut sur l'indétermination du gradient de pression en l'absence d'écoulement, l'écriture de l'équation (2) suppose qu'un écoulement se produit même dans les zones "retardées" par rapport au reste du fluide. Il est ainsi possible de déterminer les conditions d'apparition de l'instabilité (qui correspondent à $\eta \rightarrow 0$) car celle-ci ne se produit qu'à partir d'une situation d'écoulement aussi lent soit-il (U est non nul). On peut ainsi supposer que, à une vitesse très faible mais non nulle, les régions qui restent en arrière sont encore en mouvement dans le sens de l'écoulement moyen, au moins au tout début de l'instabilité. En revanche on ne peut pas prétendre prédire les évolutions des fluctuations de la surface à l'aide de (2) à partir du moment où des régions du fluide sont totalement arrêtées. En négligeant les effets de bords la valeur minimum de k est $2\pi/D$ compte tenu de la conservation de la masse, il résulte de (2) que le front est (apparemment) instable lorsque le fluide visqueux est poussé par l'autre, même pour des mouvements extrêmement lents, dès que le seuil de contrainte du fluide est supérieur à $\tau_{c0} = b\sigma(2\pi/D)^2$. Ce résultat est identique à celui trouvé dans le cadre d'une analyse plus rigoureuse tenant compte entre autres des champs de pression et de vitesse au sein du fluide [10].

Dans le cas de l'écoulement, dans un dièdre, dans la direction de décroissance de la distance entre les surfaces solides, il faut maintenant modifier la théorie ci-dessus pour tenir compte des variations spatiales de cette distance, qui induisent une variation supplémentaire de la différence de pression à l'interface. On trouve alors qu'un mouvement lent est instable lorsque le seuil de contrainte atteint une valeur critique approximativement définie par :

$$\tau_{c0} = \sigma \left[b \left(\frac{2\pi}{D} \right)^2 + \frac{\beta \cos \theta}{b} \right] \quad (3)$$

La valeur théorique de L (distance entre le front et l'arête du dièdre) correspondant au développement de l'instabilité peut donc être déterminée en tenant compte d'une part de l'évolution du seuil de contrainte lorsque la concentration augmente ($\tau_c = K\phi^3$ [4]) et d'autre part de l'augmentation de la concentration avec le retrait ($\phi = \phi_0(L_0/L)^2$) où L_0 est la distance initiale du front par rapport à l'arête du dièdre et ϕ_0 est la concentration solide initiale. Cette formule s'avère alors effectivement capable de prédire la distance à partir de laquelle l'instabilité se développe pour l'ensemble de nos expériences à différentes concentrations initiales, avec ou sans huile le long du front de retrait [14].

Conclusion

Une instabilité analogue se produit probablement lors du séchage d'une suspension de bentonite comprise entre deux sphères. Cependant, ici, la surface d'évaporation initiale, approximativement cylindrique et centrée autour du point de contact entre les grains, est aussi le front de retrait. Dans ce cas, si le séchage n'est pas assez lent, un gradient de concentration peut se former dans la direction du retrait et jouer un rôle important vis à vis du développement de l'instabilité puisque celle-ci dépend du seuil actuel le long de l'interface.

Des phénomènes analogues se produisent pour des couches (circulaires) de suspension eau-bentonite confinées entre deux surfaces parallèles (évaporation par l'interface circulaire extérieure suspension-air) : digitations lorsque le séchage est suffisamment lent et la concentration initiale de la suspension suffisamment faible, fractures à forte concentration et/ou grande vitesse de séchage. Cependant l'évolution (parcours) du front de retrait peut être plus complexe car le parallélisme des surfaces ne permet plus d'imposer aussi clairement une direction privilégiée de retrait, la distribution des contraintes peut beaucoup dépendre des conditions exactes d'évaporation. Ces résultats peuvent cependant déjà être rapprochés de ceux obtenus lors de l'injection radiale d'un fluide dans une cellule de Hele-Shaw contenant une suspension eau-argile [15] : digitations à faible vitesse d'injection et/ou faible concentration solide, fractures à grande vitesse et/ou forte concentration.

Références

- [1] Allain, C., and Limat, L., 1995. Regular Patterns of cracks formed by directional drying of a colloidal suspension. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 2981-2984.
- [2] Macey, H.H., 1942. Clay-water relationship and the internal mechanism of drying. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 41, 73-120.
- [3] Scherer, G.W., 1988. Aging and drying of gels. *J. Non-Cryst. Solids*, 100, 77-92.
- [4] Sherwood, J.D., Meeten, G.H., Farrow, C.A., Alderman, N.J., 1991. Squeeze-film rheometry of non-uniform mudcakes. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 39, 311-334.
- [5] Coussot, P., 1997. *Mudflow Rheology and Dynamics*, IAHR monograph, Balkema, Rotterdam.
- [6] Gauthier, C., Nadji, D. and Coussot, P., 1998. Instabilité du front de retrait lors du séchage d'une suspension d'argile dans un empilement granulaire. à paraître dans *C.R. Acad. Sci.* (Paris) (Septembre).
- [7] Alderman, N.J., Meeten, G.H., and Sherwood, J.D., 1991. Vane rheometry of bentonite gels. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 39, 291-310.
- [8] Coussot, P., Leonov, A.I. and Piau, J.M., 1993. Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 46, 179-217.
- [9] Homsy, G.M., 1987. Viscous fingering in porous media. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 19, 271-311.
- [10] Coussot, P., 1998. The Saffman-Taylor instability for yield stress fluids. à paraître dans *J. Fluid Mech.*
- [11] Hill, S., 1952. Channelling in packed columns. *Chem. Eng. Sci.*, 1, 247-253.
- [12] Doraiswamy, D., A.N. Mujumdar, I. Tsao, A.N. Beris, S.C. Danforth, and Metzner, A.B., 1991. The Cox-Merz rule extended: a rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress. *J. Rheol.*, 35, 647-685.
- [13] Coussot, P., 1997. *Mudflow Rheology and Dynamics*, IAHR monograph, Balkema, Rotterdam.
- [14] Coussot, P., Gauthier, C., Nadji, D., 1998. Critère d'instabilité du front de retrait lors du séchage lent d'une suspension d'argile dans un dièdre. à paraître dans *C.R. Acad. Sci.* (Paris) (Octobre).
- [15] Lemaire, E., Levitz, P., Daccord, G., and Van Damme, H., 1991. From viscous fingering to viscoelastic fracturing in colloidal fluids. *Phys. Rev. Lett.*, 67, 2009-2012.

FORMULATIONS DE GRAISSES LUBRIFIANTES ET RHEOLOGIE

B. PETITALOT, G. DANIEL, G. MULLER

**Mobil Oil Française, Centre de Recherche, Notre Dame de Gravenchon
Laboratoire « Polymères, Biopolymères, Membranes » UMR 6522-CNRS, Université de Rouen**

RESUME

Différentes formulations de graisses lubrifiantes à base d'un savon de Lithium-12 Hydroxystéarate de méthyle dispersé dans une huile minérale naphthénique, additivées ou non de polymère, ont été évaluées par les tests habituels de laboratoire développés pour ces produits et par rhéologie. Les deux types d'évaluations sont complémentaires et ont permis de caractériser plus complètement les graisses de cette étude. L'apport des polymères sur les propriétés finales des graisses et l'influence du stade d'incorporation du polymère dans la fabrication des graisses ont pu être mis en évidence.

ABSTRACT

Different formulations of lubricating greases made from a Lithium -12 Hydroxymethylstearate soap dispersed in a mineral oil (naphthenic type), with or without polymers were investigated by usual laboratory tests (specially developed for greases) and by rheology. The two types of evaluation appear to be complementary to characterise the greases of the present study. The contribution of the polymer upon the final properties of the greases as well as the influence of the polymer incorporation stage are also showed.

Introduction

Définies comme un produit semi-fluide à solide, constitué d'« une dispersion d'un agent épaississant dans un liquide lubrifiant »⁽¹⁾, les graisses lubrifiantes sont largement utilisées dans le monde industriel et automobile pour la lubrification en conditions extrêmes de vitesse, de charge ou de température. La dispersion de l'épaississant doit être suffisamment stable pour conserver la structure de la graisse et sa résistance au cisaillement, mais pas trop, pour permettre à la graisse de ressuer l'huile lubrifiante et ainsi assurer sa fonction première. La stabilité de la graisse dépend de l'épaississant (de sa nature chimique et de son pourcentage dans la phase dispersée) et du pouvoir solvant de la phase dispersante. Les graisses les plus utilisées sont à base de savon métallique d'acides gras fabriqué et dispersé dans une huile minérale.

La rhéologie de quatre graisses fabriquées dans les mêmes conditions avec des formulations en polymères différentes, sera étudiée pour compléter les résultats des tests de laboratoire et mieux comprendre leurs comportements en applications.

I Evaluation par les tests de laboratoire

Les graisses de cette étude ont été fabriquées selon le même procédé, en deux étapes : une base hydroxyde de lithium réagit avec un corps gras 12-hydroxystéarate de méthyle dans une

huile naphthénique pour former un savon. Ce savon est ensuite dispersé dans la même huile. Les liaisons hydrogènes et faibles (type Van Der Waals) permettent de construire un réseau tridimensionnel solide de fibres de savon.

Le *tableau 1* rassemble les principales caractéristiques de ces graisses et les résultats aux différents tests développés par l'industrie des graisses lubrifiantes pour évaluer notamment la consistance, les stabilités mécanique et structurelle des candidats et prévoir leurs comportements en applications. La graisse 5 est une graisse référence dont les résultats aux différents tests servent ici de spécifications.

Graisse	1	2	3	4	5
% de matières grasses	7.7	6.3	6.3	7.0	[5;9]
Viscosité cinématique de l'huile à 40°C : KV 40°C (mm ² /s)	136	136	136	136	[135;185]
Polymère (type ;%) ^a	0%	A ; x	A ; x	B ; y	0%
Consistance (PNT ; PT60) ^b	(270 ; 275)	(279 ; 291)	(274 ; 272)	(254 ; 262)	PNT:[260;300] PT60:[265;285]
Ressuage ^c (%)	9.3	6.2	7	6.1	[6.5 ;10.5]
Rolling sévéré ^d	+82	+23	+110	+93	>90
Δ=PT100000-PT60	+13	+9	+8	+4	+26
Water Spray off (% de perte) ^e	82	11	22	48	>90

Tableau 1

^a : l'incorporation du polymère A dans les graisses 2 et 3 se fait à des stades différents de la fabrication.

^b : la consistance est la profondeur mesurée en 1/10 mm pour laquelle s'enfonce un cône standardisé lorsqu'il tombe sous son propre poids dans un réceptacle de graisse (dit « worker »); elle est mesurée sur la graisse non travaillée (PNT) et travaillée au travers d'une grille montée sur piston à différents coups (PT60 et PT100000); la différence de consistances avant et après travail est le paramètre essentiel pour apprécier la stabilité mécanique d'une graisse (ASTM D217).

^c : le ressuage se mesure en pourcentage d'huile ressuée après malaxage dans un test Mobil.

^d : le test du rolling est un essai de laminage pendant lequel un échantillon de graisse est cisailé entre un cylindre et un rouleau (ASTM D1831); cet essai est rendu sévéré par des conditions de température et de durée de 80°C et 50h.

^e : dans le test du Water Spray Off, on mesure le pourcentage de graisse qui s'est décollée d'une plaque métallique pendant une pulvérisation d'eau chaude violente (ASTM D4049).

Les graisses (2/3/4) contenant des polymères ont un ressuage après malaxage plus faible que la graisse de référence sans polymère, mais qui reste dans les limites des spécifications; elles seront donc plus « économiques » en huile tout en fournissant un film d'huile suffisamment épais pour la lubrification.

Les quatre graisses ont une bonne stabilité mécanique au travail du worker et au laminage normal par rapport à la graisse 5; mais la graisse 2 se distingue par d'excellents résultats au test discriminant du rolling sévéré. Enfin, les polymères A et B permettent aux graisses 2, 3 et 4 de limiter considérablement les pertes en graisses dans l'essai du Water Spray Off.

Les tests développés par l'industrie des graisses lubrifiantes permettent donc de distinguer les différentes formulations de graisses avec ou sans polymère et d'évaluer l'apport de ces polymères en applications.

II Evaluation par la rhéologie

Etant donnée la nature complexe des graisses lubrifiantes, leur évaluation rhéologique ⁽²⁾ nécessite d'utiliser des protocoles expérimentaux particuliers (présentés ci-contre) notamment pour limiter l'influence de la « mémoire » de ces matériaux.

II.1 Présentation du matériel

II.1.1 Rhéomètre

Le rhéomètre utilisé dans cette étude est un rhéomètre à contrainte imposée Carrimed CSL 100. La partie tournante est montée sur palier à air pour limiter les forces de frottement et le déplacement angulaire est mesuré optiquement.

Tous les tests ont été réalisés à 25°C, avec une géométrie plan-plan de diamètre 20 mm, à surfaces lisses et avec un entrefer de 1 mm.

Les quatre graisses ont été évaluées dans les trois modes écoulement, fluage et oscillation selon des protocoles choisis pour tenir compte de leur nature thixotrope et éviter les problèmes de fracture².

II.1.2 Protocoles

→Ecoulement

Tous les échantillons de graisses sont précisailés en modes écoulement et fluage pour limiter les effets de fracture qui surviennent à gradients élevés et placer les échantillons dans un état de déformation connu, stable, si possible identique pour tous et donc indépendant de l'histoire mécanique des échantillons.

Le protocole en mode écoulement est constitué de trois étapes :

- ❶ un précisaillement à une contrainte constante σ_p appliquée pendant un temps court t_p
- ❷ une phase de repos sans contrainte, pendant un temps t_r long par rapport à t_p
- ❸ un balayage en contraintes d'une contrainte initiale σ_i à une contrainte finale σ_f pendant un temps t

La courbe d'écoulement est représentée par les variations de la contrainte et de la viscosité apparente en fonction du gradient de cisaillement.

→Fluage

Le protocole utilisé en fluage se compose de quatre étapes : une phase de précisaillement ❶ et une phase de repos ❷ identiques à celles de l'écoulement, une phase de fluage ❸ au cours de laquelle une contrainte constante σ_0 est appliquée pendant un temps t et une phase de recouvrance ❹ de durée t' pendant laquelle l'échantillon n'est soumis à aucune contrainte.

Les variations du % de déformation et de la complaisance J ($J = \text{déformation} / \sigma_0$) sont enregistrées en fonction du temps.

→Oscillation

Dans un essai dynamique, l'échantillon est soumis à une contrainte sinusoïdale et le décalage en amplitude et en phase de sa déformation est enregistré par l'intermédiaire du module complexe G^* : $G^* = \sigma(\omega t) / \varepsilon(\omega t) = G' + i G''$ avec

ε et ω : respectivement la déformation de l'échantillon et la pulsation

G' , G'' respectivement module de stockage ou élastique et module de perte ou visqueux, traduisant les parts élastique et visqueuse du comportement de l'échantillon.

Pour caractériser le comportement de l'échantillon, on étudie donc les variations des deux modules G' et G'' en fonction de la fréquence, enregistrés dans le domaine linéaire du produit. Le protocole est donc constitué de deux étapes :

① un balayage en contraintes à une fréquence donnée f_0^* , pour déterminer la contrainte maximale (ou le % de déformation correspondant) au delà de laquelle les modules G' et G'' ne sont plus constants en fonction de la contrainte et préciser ainsi la limite du domaine linéaire. f_0^* est choisie comme étant la fréquence la plus sévère et donc la plus basse du domaine à balayer dans l'étape ②.

② un balayage en fréquences à une contrainte ou un % de déformation imposés, dans le domaine linéaire.

II.2 Résultats

II.2.1 Influence du précisaillement

Des tests de fluage réalisés sur les quatre graisses ont permis de simuler le précisaillement appliqué dans le protocole d'écoulement en imposant les conditions suivantes :

$$\begin{aligned} \sigma_p &= 0 \text{ Pa} & t_p &= 0 \text{ min} \\ t_r &= 0 \text{ min} \\ \sigma_o &= 400 \text{ Pa} & t &= 1 \text{ min} & t' &= 15 \text{ min.} \end{aligned}$$

Après un précisaillement de 400 Pa appliqué pendant 1 minute, suivi d'un repos de 15 minutes, l'état de déformation des quatre échantillons est parfois différent (en particulier pour la graisse 2) mais est stable et quantifiable (*tableau 2*).

Graisse	1	2	3	4
déformation après repos (%)	274.4	363.4	213.0	237.3

Tableau 2

II.2.2 Ecoulement

Dans cette étude, les paramètres du protocole sont identiques pour toutes les graisses :

$$\begin{aligned} \sigma_p &= 400 \text{ Pa} & t_p &= 1 \text{ min} \\ t_r &= 15 \text{ min} \\ \sigma_i &= 25 \text{ Pa} & \sigma_f &= 1500 \text{ Pa} & t &= 25 \text{ min} \text{ soit un temps de } 7.5 \text{ s par contrainte appliquée} \end{aligned}$$

La *figure 1* regroupe les courbes d'écoulement des quatre graisses; elles ont toutes le même comportement : celui d'un fluide non Newtonien, rhéofluidifiant présentant un seuil d'écoulement et un point d'inflexion pour des gradients compris entre $5 \cdot 10^{-2}$ et 10^{-1} s^{-1} . Le seuil d'écoulement est choisi comme la contrainte correspondant à la première réponse du système détectée.

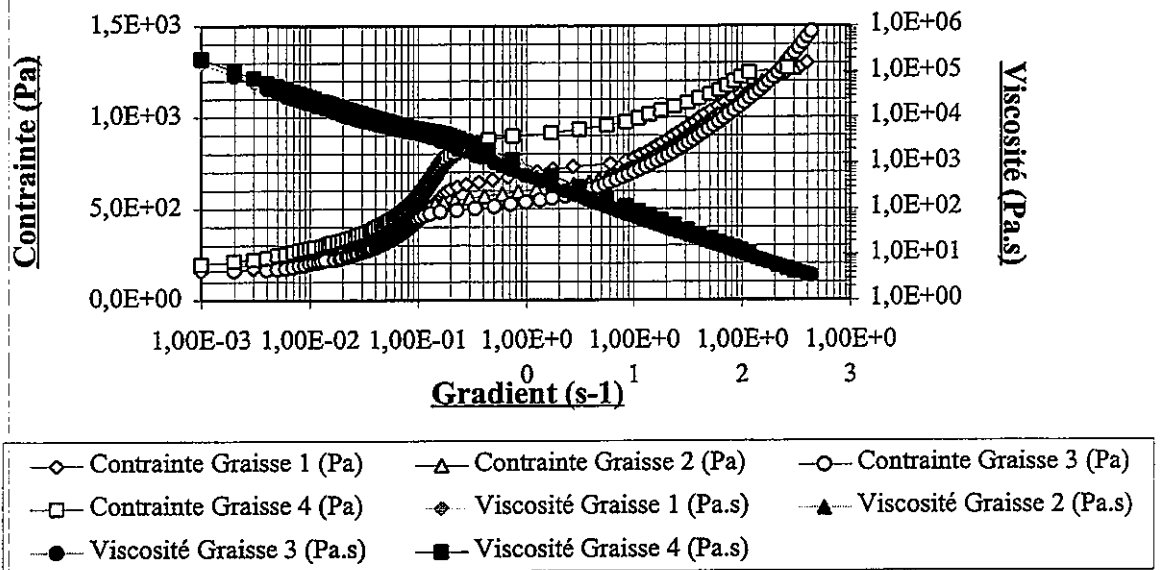


Figure 1 : courbes d'écoulement

Mais les seuils et les niveaux de contraintes diffèrent d'une graisse à l'autre (tableau 3).

Graisse	1	2	3	4
Seuil (Pa)	156	188	163	196
σ à un gradient de 10 s^{-1} (Pa)	776	730	700	985

Tableau 3

Quelle que soit la valeur du gradient, la graisse 4 se distingue des autres graisses par son fort niveau de contraintes. Les graisses 1, 2 et 3 se différencient moins aux faibles gradients mais pour des gradients supérieurs à $1.5 \cdot 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, la graisse 1 a des niveaux de contraintes plus élevés que la graisse 2, qui elle-même a des niveaux plus élevés que la graisse 3.

Aux faibles gradients de cisaillement ($< 10 \text{ s}^{-1}$), l'écoulement des graisses lubrifiantes dépend principalement de l'épaississant, de sa nature chimique et de son pourcentage alors qu'aux forts gradients ($> 10 \text{ s}^{-1}$), l'écoulement est essentiellement influencé par la nature et les propriétés viscosimétriques de l'huile, l'huile étant libérée par l'épaississant partiellement ou totalement déstructuré. Dans cette étude, la même huile naphénique a servi aux formulations des savons et des graisses. Les différences dans les courbes d'écoulement sont donc à attribuer aux différents % de matières grasses (graisse 1/ graisses 2 et 3), à la nature du polymère incorporé (graisse 4/ 1), au mode d'incorporation du polymère (graisse 2/ 3).

Enfin, au gradient correspondant au point d'inflexion de la courbe d'écoulement, les graisses subissent un changement brusque de niveaux de contraintes. La stabilité mécanique d'une graisse sera d'autant meilleure que ce changement est faible ; pour des applications impliquant des gradients compris entre 10^{-3} et 50 s^{-1} , les graisses 2 et 3 seront plus stables au cisaillement que la graisse référence, elle-même plus stable que la graisse 4.

II.2.3 Fluage

Chaque essai de fluage a été réalisé avec un nouvel échantillon de graisse, dans les conditions suivantes :

$$\begin{array}{lll} \sigma_p = 400 \text{ Pa} & t_p = 1 \text{ min} & \\ t_r = 15 \text{ min} & & \\ \sigma_o & t = 4 \text{ min} & t' = 4 \text{ min.} \end{array}$$

Les tableaux 4/5/6/7 rassemblent les résultats correspondant à différentes valeurs de contraintes de façon à mettre en évidence leurs caractères viscoélastiques, encadrer le seuil des graisses et quantifier la réponse instantanée des systèmes (par la complaisance instantanée J_0), la réponse viscoélastique (par le % $[J(240s)-J_0]/J_0$) et le retour élastique pendant la recouvrance (par le % $[J(240s)-J(480s)]/J(240s)$).

σ_0 (Pa)	J_0 (Pa ⁻¹)	% $[J(240s)-J_0]/J_0$	% $[J(240s)-J(480s)]/J(240s)$
130	$6.04 \cdot 10^{-5}$	88.7	73.5
140	$5.75 \cdot 10^{-5}$	80.9	79.8
150	$5.63 \cdot 10^{-5}$	79.4	84.4
160	$6.01 \cdot 10^{-5}$	966.7	13.4
170	$6.58 \cdot 10^{-5}$	2513.7	5.8
180	$7.74 \cdot 10^{-5}$	9629.2	1.2

Tableau 4 : fluage de la graisse 1

σ_0 (Pa)	J_0 (Pa ⁻¹)	% $[J(240s)-J_0]/J_0$	% $[J(240s)-J(480s)]/J(240s)$
160	$1.74 \cdot 10^{-4}$	82.2	85.1
170	$2.02 \cdot 10^{-4}$	4305.9	3.7
180	$1.91 \cdot 10^{-4}$	6303.1	2.4
190	$2.11 \cdot 10^{-4}$	6160.6	2.6
200	$1.8 \cdot 10^{-4}$	7227.8	2.3

Tableau 5 : fluage de la graisse 2

σ_0 (Pa)	J_0 (Pa ⁻¹)	% $[J(240s)-J_0]/J_0$	% $[J(240s)-J(480s)]/J(240s)$
130	$1.46 \cdot 10^{-4}$	69.9	86.3
140	$1.44 \cdot 10^{-4}$	72.2	86.4
150	$1.50 \cdot 10^{-4}$	800.0	16.3
170	$1.36 \cdot 10^{-4}$	2958.8	4.6

Tableau 6 : fluage de la graisse 3

σ_0 (Pa)	J_0 (Pa ⁻¹)	% $[J(240s)-J_0]/J_0$	% $[J(240s)-J(480s)]/J(240s)$
160	$3.8 \cdot 10^{-5}$	77.6	81.8
180	$4.1 \cdot 10^{-5}$	93.4	80.7
200	$4.4 \cdot 10^{-5}$	103.2	79.5
220	$4.2 \cdot 10^{-5}$	904.7	15.5

Tableau 7 : fluage de la graisse 4

Quelle que soit la graisse testée, les complaisances instantanées dépendent peu de la contrainte appliquée; en revanche les complaisances en fin de fluage et de recouvrance subissent une forte variation selon que l'on se situe au dessus ou en dessous du seuil. Pour une contrainte inférieure au seuil, la graisse se comporte plutôt comme un solide avec un retour élastique quasiment total; pour une contrainte proche du seuil, le comportement de la graisse est parfois instable mais reste viscoélastique. Enfin, pour une contrainte supérieure au seuil, la graisse agit plutôt comme un fluide avec un retour élastique très faible.

Le tableau 8 regroupe l'encadrement des seuils déterminés par fluage ainsi que les seuils mesurés par écoulement.

Graisse	1	2	3	4
Seuil fluage [Pa]	[150;160]	[160;170]	[140;150]	[200;220]
Seuil écoulement (Pa)	156	188	163	196

Tableau 8

Les encadrements de seuils déterminés par fluage sont ou proches des seuils obtenus par écoulement ou inférieurs; les seuils mesurés par les deux modes correspondent en fait à deux régimes de sollicitation différents : un régime stationnaire en fluage (4 minutes/contrainte) et un régime transitoire en écoulement (7.5s/contrainte).

II.2.4 Oscillation

Le domaine linéaire des quatre graisses a été déterminé en faisant un balayage en contraintes de 1 Pa à 100 Pa à 0.01 Hz. La *figure 2* regroupe les variations du % de déformation en fonction de la contrainte pour les quatre graisses à 0.01 Hz et les % de déformation limites sont indiqués en tableau 9.

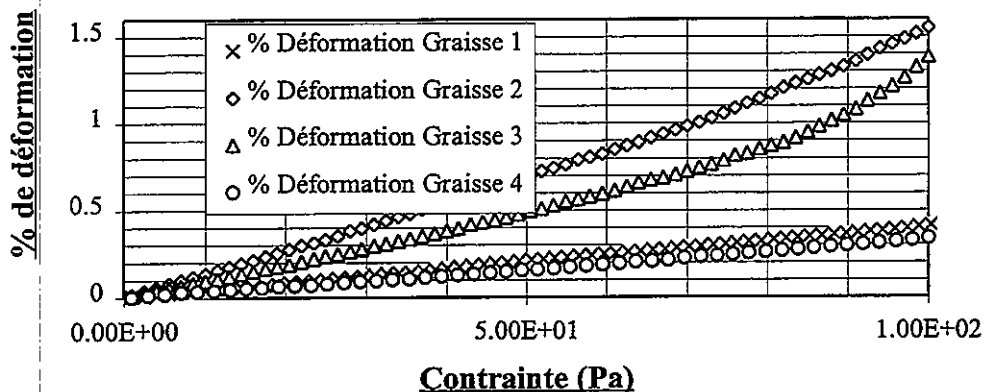


Figure 2 : détermination des domaines linéaires

Graisse	1	2	3	4
% déformation limite	0.47	0.95	0.75	>0.35

Tableau 9

Les mesures des modules G' et G'' en fonction de la fréquence sont donc menées en imposant un % de déformation dans le domaine linéaire égal à 0.3% et en faisant varier les fréquences de 0.01 Hz à 40 Hz; elles sont représentées en *figure 3*.

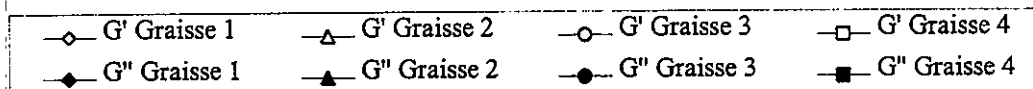
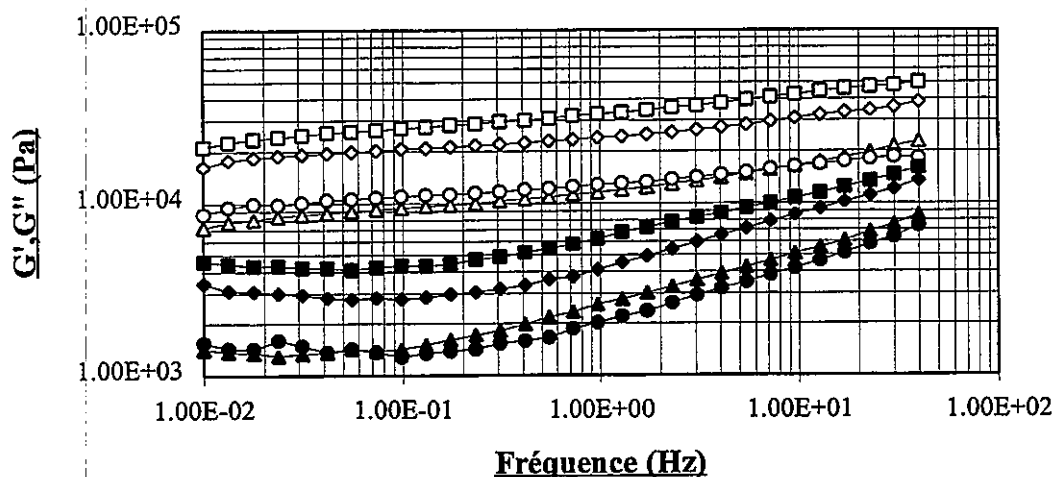


Figure 3 : modules G' , G'' en fonction de la fréquence

L'allure des modules G' et G'' est la même quelle que soit la graisse :

- le module élastique G' est largement supérieur au module visqueux G'' , traduisant ainsi un caractère élastique très fort
- le module visqueux G'' présente un minimum à une fréquence faible (de l'ordre de $5 \cdot 10^{-2}$ Hz) ; ce minimum peut être attribué à la présence d'enchevêtrements de molécules ⁽⁴⁾ et démontre que les graisses lubrifiantes sont des systèmes hautement structurés ⁽⁵⁾.

Les graisses peuvent être classées par caractère élastique décroissant selon l'ordre suivant : graisses 4/1/3/2. Comparé à l'ordre établi par les courbes d'écoulement, qui impliquent pourtant des niveaux de déformation complètement différents de ceux des essais dynamiques (231% minimum/0.3%), on retrouve les systèmes hautement structurés de la graisse 4 puis de la graisse 1. En revanche, aux faibles % de déformation, la graisse 3 semble plus élastique que la graisse 2 (même si elle présente des instabilités dues à quelques hétérogénéités), alors qu'aux fortes déformations, la graisse 2 est plus résistante au cisaillement. Le moment de l'incorporation du polymère dans la fabrication d'une graisse est donc capital. Des essais en cours permettront d'en donner une interprétation.

Conclusion

Tout comme les tests de laboratoire, la rhéologie a permis de distinguer les différentes formulations de graisses. Elle caractérise leur comportement non Newtonien et viscoélastique et met en évidence l'influence différente des polymères (meilleure stabilité au cisaillement des graisses 2 et 3 par rapport à la graisse référence 1, à l'inverse de la graisse 4) et l'importance du stade d'incorporation du polymère dans la fabrication. L'utilisation de la rhéologie pour prévoir directement le comportement des graisses en application est néanmoins limitée car les cisaillements impliqués dans les tests de laboratoire sont complexes et correspondent souvent à des gradients très supérieurs à ceux accessibles par la rhéologie (par exemple de l'ordre de 10^{-6} s^{-1} dans les roulements). Les tests de laboratoire et la rhéologie sont donc des outils complémentaires pour évaluer plus complètement les formulations de graisses lubrifiantes et orienter les choix futurs. L'emploi de la rhéologie pour simuler certaines propriétés d'écoulement de graisses liées aux applications fera l'objet d'une étude suivante.

Références bibliographiques

⁽¹⁾ : Lubricating Grease Guide, National Lubricating Grease Institute, fourth edition

⁽²⁾ : Gallegos C., Franco J.M., Steinbrüggen R., (1995) ELGI annual meeting, Rheology of lubricating greases, 1-11

⁽³⁾ : Mas R., Rhéologie des graisses lubrifiantes et des adhésifs. Liens avec le secteur automobile, Thèse INPG, Grenoble (1992)

⁽⁴⁾ : De Rosa M.E., Winter H.H., (1994) Rheol. Acta, 33, 220-237

⁽⁵⁾ : Mas R., Magnin A., (1994) J. Rheol. 38, 889-908

GUAR GUM AS AN ENVIRONMENT-FRIENDLY THICKENING AGENT IN REACTIVE PRINTING

S. ŠostarPh.D¹, R. SchneiderPh.D²

¹University of Maribor, Faculty of Mechanical Engineering, Institute für Textile Chemistry, Smetanova 17, 2000 Maribor, Slovenia

²Institute of Textile Chemistry of the German Institutes for Textile and Fibre Research Stuttgart, Körschtalstr. 26, 73770 Denkendorf, Germany

ABSTRACT

The future development of new products and technologies will be marked with respect to a clean and unpolluted environment. The principal harmful effects of reactive printing on the environment are the coloration of waste water and pollution with thickeners and chemicals. In our research the rheological and ecological behaviour of different guar thickeners was studied and compared with the behaviour of other available printing pastes. It has been established from the analysis of waste waters that the used guar thickeners are less harmful to the environment and quite as good as alginates in terms of printing quality.

1. INTRODUCTION

Textile printing is one of the most critical processes of the textile industry since all of the unfixed components of the printing paste are washed off the fabric right into waste water. At present, sodium alginates are the most widely used thickeners in reactive printing, simply because their chemical structure causes no chemical reaction with reactive dyes. They also wash out easily and cause no fabric stiffness. Pure alginates tend to decompose biologically very easily, so they need to be stabilised with 0,1% - 0,3% preservatives, which causes environmental and technological problems. In practice, the use of alginate thickeners with low solid contents is very limited, and so is the possibility to lower COD values in waste waters. Also, complex forming agents must be added to high molecular alginate thickeners in order to prevent the reaction with multivalent cations (gelating), thus causing an additional source of harm to the environment ^[1].

These are the problems underlying the research of alternative thickeners in reactive dye printing. Modified natural thickeners or synthetic thickeners can be used as an alternative, but the less expensive substituted guar which yields sharp prints is considered more suitable ^[2]. An important advantage of guar thickeners is the fact, that no additions of preservatives are needed to improve the stability of the thickener ^[3].

In our research the rheological and ecological parameters of thickeners were studied and compared with alginate thickeners, using the most favourable reactive dyes for guar gum ^[3,4].

2. EXPERIMENTAL

2.1. Substrate

The thickeners used were sodium alginate, non-substituted guar gum and carboxymethylised guar gum.

Table 1: The used thickeners

Thickener	DS	[g thickener/kg printing paste]
Sodium alginate, medium viscosity (ALMV)	0	24
Guar gum, high viscosity (CMG)	1.1	51
Guar gum, low viscosity (CMGN)	0.18	75
Guar gum, high viscosity (CMGH)	0.18	39
Guar gum, low viscosity (DPGN)	0	82,5
Guar gum, high viscosity (DPGH)	0	34,5

2.2. Preparation of the printing paste and the printing process

The thickener and the added demineralized water were well stirred in a mixer and left in a refrigerator overnight to attain full swelling. To prepare the printing paste, 1,5% dye and 4,8% NaHCO₃ were added to each thickener and stirred for another 15 minutes. At the shear rate of

$\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ all printing pastes were calibrated to the constant viscosity of $\eta = 7140 \pm 400 \text{ mPa s}$.

The flat screen printing technique was applied on viscose fabric for lighter garments (111,5 g/m²) with a squeegee diameter of 15 mm and a printing speed of 5m/min at the pressure grade 3. The printed samples were dried for 5 minutes at 40°C and fixed for 15 minutes in saturated steam. Then the samples were washed five times for 15 minutes at 95°C in demineralized water, dried in the air and ironed.

2.3. Methods

The viscometer Rheometrics Fluids Spectrometer RFS II (firm Rheometrics) with a cone-plate measuring system was used to perform the rheological measurements. COD measurements were performed on the single-beam photometer Universal Photometer MPM 2010/300, (firm WTW) based on DIN 3809. BOD values were measured according to the standard dilute method (DIN Norm 38412) on the high performance Oxygen measuring system OXI 200, (firm WTW). TOC values were determined in the liqui TOC Analysator (firm Heraeus) according to the combustion method DIN 38409 TI 3.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Rheological properties of thickeners

The shear sensitivity of printing pastes prepared from different thickeners varies depending on the solid content (Fig.1).

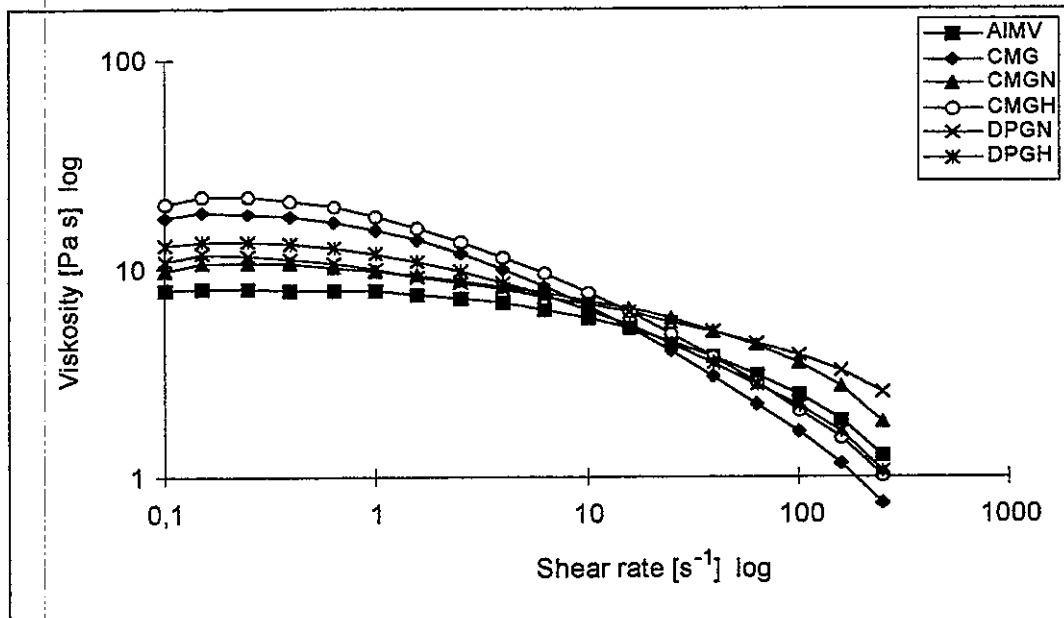


Fig. 1: Viscosity curves of the thickeners

In the first Newtonian range the high viscosity guar thickeners CMG, CMGH and DPGH show a strong decrease of viscosity under the influence of the increasing shear rate in comparison with thickeners with a high solid content and with alginate thickeners. In contrast, the low viscosity guar thickeners (CMGN, DPGN) and the alginate thickener (AIMV) have a Newtonian character, which is evident from their constant viscosity. The transition from the first Newtonian range into the range of shear sensitivity depends on the thickener's solid content. In case of low viscosity thickeners the transition takes place at higher shear rates than it does in case of high viscosity thickeners. The solid content also affects the viscoelastic properties of printing pastes (Fig.2). The loss factor $\tan \delta$ of high viscosity shear-sensitive thickeners (CMG, CMGH, DPGH) is lower in the entire frequency range than it is in case of all other discussed thickeners. This is the result of higher elasticity caused by the higher molecular mass of the polymers.

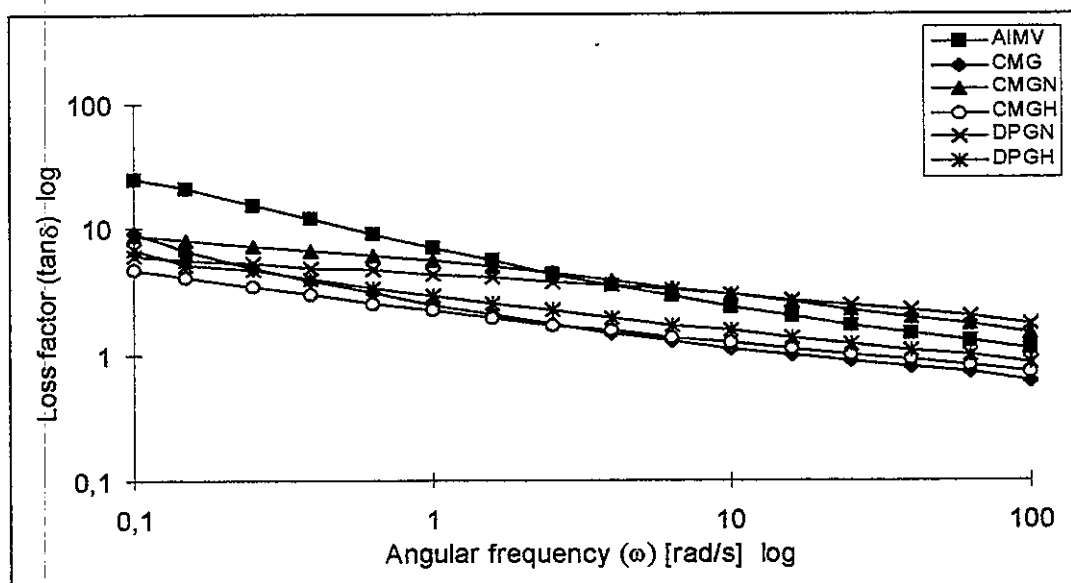


Fig. 2: Loss factor $\tan \delta$ of the thickener

Irrespective of the thickener used, the loss factor $\tan \delta$ decreases with the increasing angular frequency, which means that elasticity is increasing. Consequently this thickener shows the lowest elasticity at high shear rates. It is evident from these results that DPGN and CMGN are alternatives to the alginate thickener^[4].

3.2. Technological properties of printing pastes

Printing pastes with low viscosity as well as high paste add-ons prevent the reproduction of very fine patterns, whereas a quick rearrange of high viscosity after shear deformation will support a detailed reproduction of the patterns. The penetration of thickeners with a low solid content into the fabric is much weaker than that of thickeners with a high solid content. The reason for the weaker penetration of these systems is the result of the smaller paste add-on and the higher elasticity. Thickeners with a high solid content yield good penetration, which is caused by the non-elastic behaviour of the printing paste (high loss factor $\tan \delta$). Due to the low elasticity and the high solid content of alginates and guar gum a high paste transfer is obtained resulting in high depth of hue and penetration^[4].

3.3. Ecological analysis of washing baths

The ecological parameters BOD₅, COD and TOC were used to characterise the organic substances in washing baths^[5]. They are shown in Table 2.

Table 2: The values of ecological parameters of different washing baths

Ecological parameters	Washing baths	AIMV	CMG	CMGN	CMGH	DPGN	DPGH
COD [mg O ₂ /l]	1	560.00	550.00	1283.3	600.00	1540.0	635.00
	2	65.00	106.00	93.00	67.00	210.00	146.50
	3	51.00	89.00	49.67	47.00	94.00	88.50
BOD ₅ [mg O ₂ /l]	1	124.72	135.22	160.24	68.43	372.16	259.60
	2	45.79	15.63	28.29	53.64	51.44	37.87
	3	44.83	13.20	14.34	49.53	21.84	10.69
TOC [mg C/l]	1	182.70	172.00	439.57	173.60	456.30	200.90
	2	10.45	14.22	16.98	12.08	51.96	22.13
	3	4.78	5.31	5.24	5.41	9.88	6.75
COD/BOD₅	1	4.49	4.07	8.01	8.77	4.14	2.45

It is clear from Table 2 that the major part of the hydrolysed dye, auxiliary agents and thickeners are removed in the first washing bath. This, of course, is the reason for high COD values of washing baths. TOC and COD values of high viscosity thickeners are lower than those of low viscosity thickeners, which is due to the low solid content. Printing with low viscosity thickeners produces a bigger deposits of polymers on the fabric, so higher numerical values are obtained as a result of washing. High COD values at a low COD/BOD₅ ratio represent no problem since the biological decomposition of COD in mechanical-biological waste water treatment plants gets easier with the ratio approaching to 1^[6]. As we can see in Table 2, the results obtained with unsubstituted guar gum are comparable with those obtained with alginate, while the COD/BOD₅ ratio values are even more favourable. Thus the ratio value 2,45 of unsubstituted guar DPHG with a low solid content is very low. The quotient of the printing paste CMGH is 8,77 although the thickener is only low substituted. According to the expertises of the producer this carboxymethylized guar gum contains a considerable amount of the preservatives, which explains the high value of the quotient and the harmful effect it represents for the environment. The same applies to the CMGN printing paste with a high solid content.

Although guar gum with a high solid content, closely approaching the alginate thickener, produces high COD and TOC values in waste water, it is nevertheless easily biologically decomposed, which is a very interesting property for reactive printing.

4. CONCLUSION

The rheological measurements have shown that the viscosity and the elasticity of thickeners depend on the solid content. Viscosity properties prevail in alginates and guar gum with a high solid content, and elasticity prevails in guar gum with a low solid content. Due to the dominating viscous character, thickeners with a high solid content yield better penetration and depth of colour than thickeners with a low solid content. Non - substituted guar gum and high molecular systems cause less waste water coloration than the applied alginate. The measurements of COD, BOD₅ and TOC indicate that guar gum is a well decomposable thickener with almost more favourable values than alginate. The ecological suitability improves with the decreasing solid content, which correlates with the lowered organic pollution (TOC) of waste waters. Considering the presented favourable results it may be concluded that the use of carboxymethylized guar thickeners in reactive printing is very promising.

5. REFERENCES

1. Schönberger H.: Reduzierung der Abwasserbelastung in Textildruckereien durch produktionsintegrierte Massnahmen, *Textilveredlung*, 29 (1994) Nr.5, S.128-133.
2. Ornaf, W.: Natriumalginat-Zusammenhänge zwischen strukturellen Eigenschaften und drucktechnischem Einsatz, *Textilveredlung*, 4 (11) (1969) 850-861.
3. Šostar, S.; Schneider, R.: Einfluß des Reaktivfarbstoffes und des Verdickungsmittels auf die Griffversteifung von Viskosegewebe, *Textilveredlung im Wandel der Zeit die Visionen-die Realität. VÖTC, Wien 1997*, 244-246.
4. Šostar S., Substituiertes Guar als ökologisch alternatives Verdickungsmittel im Reaktivdruck, Universität Maribor, Dissertation, 1995.
5. Fuhr, H.: Was können BSB, CSB und TOC aussagen?, *Chemische Industrie, Markt + Betrieb*, 6 (1977) 324
6. Milkova, A.; Detscheva, R.; Pavlov, L.: Ökologisches Verhalten von Druckverdickungsmitteln, *Textilbetrieb*, 9 (1984) 58

ETUDE RHEOLOGIQUE DU COMPORTEMENT DES ULTRACARBOFLUIDES

A. BAHMED, G. ANTONINI

Département Génie Chimique, Unité Scientifique du Génie des Procédés Industriels
(UPRES A 6067 CNRS)

Université de Technologie de Compiègne
BP 20529, 60205 Compiègne Cedex, France

RESUME

Les UltraCarboFluides (UCF) font partie d'une famille de produits aux caractéristiques variables, ajustables suivant l'utilisation envisagée (chaudière urbaine, turbine à gaz, diesel, etc...). Mais le critère rhéologique de cette famille reste le facteur principal pour la formulation et la fabrication de ces derniers.

Dans ce présent travail, il s'agit de déterminer le comportement rhéologique des UCF, formulés à partir de plusieurs types de charbons (Beringen, fines d'Afrique, Colombien) et de plusieurs additifs (NP7, MZN 3858, MZN 3857), afin d'en retenir les meilleurs couples de faible viscosité. Il est à noter, qu'à paramètres égaux, la viscosité la plus faible a été observée pour l'additif NP7 et ceci pour un diamètre de particules de charbon de 20 μm . La caractérisation rhéologique des UCF à base de charbon colombien a permis d'établir un comportement pseudoplastique qui est avantageux lors du pompage et de la pulvérisation.

ABSTRACT

The UltraCarboFluids (UCF) belong a family of products of variable characteristics, adjustable following their utilization (urban boiler, gas turbine, diesel engine, etc ...). But the rheologic criterion of this family remains the main factor for the formulation and the manufacture of these last.

In this present work, it concerns to determine the rheologic behavior of UCF, formulated from several types of coals (Beringen, fines of Africa, Colombian) and several additives (NP7, MZN 3858, MZN 3857), so as to retain the best couple (coal, additive) of low viscosity.

It is to note, that at equal parameters, the lowest viscosity has been observed for the additive NP7 and this for a diameter of coal particles of 20 μm . The rheologic characterization of UCF based on Colombian coal has allowed to establish a pseudoplastic behavior which is advantageous during the pumping or the pulverization.

1. INTRODUCTION

Le charbon constitue une source énergétique importante, mais les contraintes environnementales nécessitent un traitement poussé avant l'utilisation de ce dernier.

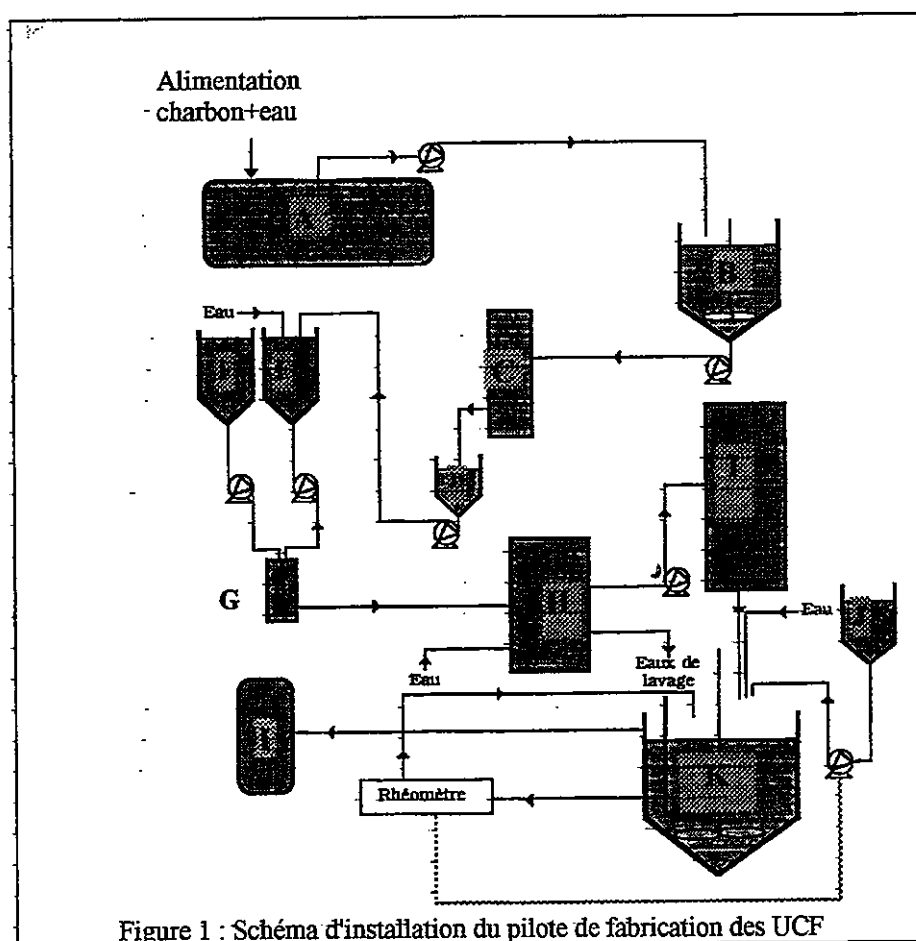
Cependant, de la phase de recherche à l'application industrielle plusieurs années de recherche et d'efforts financiers sont nécessaires. Ces efforts ont été fournis à travers le monde et notamment en France. Au sein de notre équipe, les premiers travaux ont concerné les mélanges charbon/liquide de première génération^{[1],[2]}. L'avancement des recherches sur ces mélanges a conduit notre équipe à mettre au point l'UltraCarboFluide (UCF) qui est un combustible liquide à base de charbon décendré, de Fuel Oil Domestique (FOD) et d'eau. Son procédé^[3] de fabrication a été étudié en laboratoire et sa faisabilité a été démontré par la réalisation d'un pilote de fabrication d'ultracarbofluide.

La première étape de ce travail est de choisir le type de charbon le mieux adapté à nos exigences pour la fabrication de l'UCF. En effet, les difficultés techniques sont multiples pour atteindre des concentrations élevées en charbon tout en restant dans des limites raisonnables de viscosité et de taux de cendres. Par la suite, nous avons choisi le type d'additif à utiliser pour fluidifier les UCF tout en respectant les nécessités que requièrent le pompage, soit une viscosité maximale apparente inférieure à 2500 cp au taux de cisaillement de 100 s⁻¹.

2. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

2.1. Description du pilote de fabrication des UCF

Le pilote de fabrication des ultracarbofluides, que nous avons mis au point, a une capacité de traitement pouvant aller jusqu'à 50 kg/h de charbon (selon leur nature). Ceci correspond a une capacité de production maximale de l'ordre de 100 kg/h d'ultracarbofluide.



Le charbon utilisé dans ce procédé (figure 1) est initialement mélangé dans la cuve (A) avec de l'eau (30 % du poids en solide). Après agitation et obtention d'une solution homogène dans la cuve (B), celle-ci est convoyée vers un broyeur (C) à l'aide d'une pompe volumétrique, afin d'obtenir un diamètre moyen de particules de 15 à 20 μm . Ainsi, finement broyé, le charbon libère les parties minérales qui constitueront les cendres. Le mélange broyé est déversé dans une cuve tampon (D), puis soutiré par une pompe moineau, et dilué à 10 % dans la cuve (E). Cette solution est introduite dans un réacteur (G), en même temps que le Fuel Oil Domestique (cuve F), par une pompe doseuse à double corps.

C'est alors que l'agglomération sélective s'effectue. Les particules de charbon sont agglomérées entre elles par le FOD, tandis que les parties minérales restent dispersées dans l'eau. La séparation du charbon et des cendres est alors effectuée au niveau du tamis vibrant (H), par lavage à l'eau. Les parties minérales et l'eau passent à travers les mailles du tamis, tandis que les agglomérats sont convoyés vers une centrifugeuse (I) qui assure l'essorage de ces derniers à un taux d'humidité inférieur à 30 %. Ainsi, les agglomérats essorés tombent par gravité dans la cuve de formulation (K) agitée. L'additif chimique, nécessaire à la fluidification, contenu dans une cuve (J) est ajouté de manière automatique par une pompe péristaltique dans la cuve de formulation. De l'eau peut également être ajoutée si cela s'avère nécessaire (cuve L), pour atteindre la formulation désirée d'ultracarbofluide.

La connaissance des caractéristiques rhéologiques du produit final (UCF) est indispensable tant d'un point de vue de stabilité sédimentaire, que de son comportement prévisionnel vis à vis de la combustion. Nous avons donc développé un dispositif en ligne de type capillaire multitubulaire^[4] désigné dans ce qui suit par "rhéomètre capillaire". Celui-ci, par l'intermédiaire d'une saisie simultanée des informations perte de charge/débit, nous permet de remonter aux caractéristiques rhéologiques détaillées de l'UltraCarboFluides.

2.2. Choix du type de charbon

Dans notre cas d'étude le choix du type de charbon doit satisfaire les conditions suivantes :

- un faible taux de cendres,
- une faible dureté,
- un rendement sur charbon élevé face à l'agglomération sélective,
- une viscosité du produit final (UCF) inférieure à 2500 mpa.s à 100 s⁻¹ (limite de pompabilité),
- une bonne stabilité du mélange finale.

D'après ces critères, ainsi que les contraintes liées au marché d'approvisionnement, les produits retenus sont présentés dans le tableau 1.

Charbon	type	% de cendres	% matières volatiles
Beringen	flambant	05,2	32,2
Fines d'Afrique	anthracite	12,4	11,2
Colombien	flambant-gras	01,2	37,0

Tableau 1 : Différents charbons utilisés pour la fabrication des UCF

2.3. Choix de l'additif

Les essais, effectués au laboratoire, de plusieurs additifs sur les trois types de charbon, nous ont permis de retenir trois additifs qui entraînent la fluidification et l'homogénéisation des agglomérats avec des quantités inférieures à 5 %.

Les additifs retenus sont :

- le NP7 qui est un Nonyl Phénols Ethoxylés (NPn),
- le MZN 3858 qui est un dispersant à base de produits naturels à caractère non ionique,
- le MZN 3857 qui est un dispersant composé de résidus organiques lourds, à caractère non ionique.

3. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Le résultat de l'étude des principaux paramètres du pilote de fabrication des UCF nous a permis d'obtenir des agglomérats avec une concentration en charbon maximale, une capacité calorifique importante, un faible taux de cendres, une faible viscosité et une stabilité sédimentaire satisfaisante.

Il s'agit dans ce qui suit d'observer le comportement rhéologique des ultracarbofluides, formulés à partir des charbons et des additifs préalablement choisi pour cette étude, afin d'en retenir les meilleurs couples (charbon et additif) de faible viscosité.

3.1. Influence du diamètre moyen des particules sur la viscosité

Nous avons réalisé les essais de formulation avec des agglomérats, c'est à dire un mélange de charbon, de fuel domestique et d'eau, fabriqués sur le pilote expérimentale (figure 1) avec une composition constante à différentes granulométrie.

La composition moyenne de ces agglomérats est de 50 % de Charbon, 17,5 % de Fuel et 31 % d'Eau (C50/F17,5/E31). Ces derniers ont été fluidifiés avec 1,5 % de NP7 pour l'obtention des ultracarbofluides. Nous avons représenté sur la figure 2 le comportement rhéologique des trois types de charbons (fine d'Afrique, Colombien, Beringen) en fonction du diamètre moyen des particules.

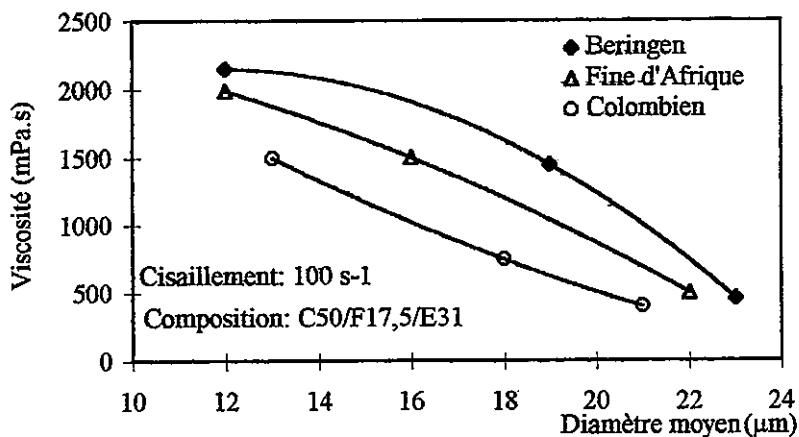


Figure 2 : Evolution de la viscosité en fonction du diamètre moyen des particules

Nous constatons sur la figure 2 que pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} , la viscosité apparente décroît avec l'augmentation du diamètre moyen des particules de charbon. Aussi, nous observons que pour un diamètre fixe de particules la viscosité apparente de l'UCF à base de charbon colombien est la plus faible. En effet, au regard de la figure 3, le charbon colombien donne de meilleurs résultats. Il présente le compromis le plus favorable entre une faible viscosité et un bon décendrage (faible teneur initial en cendre) des particules. De plus, sa forte teneur en matière volatile (tableau 1), facilitant sa combustion, vient conforter notre

choix. Ainsi, pour la suite de l'étude nous avons utilisé uniquement l'ultracarbofluide à base de charbon Colombien.

3.2. Influence de la nature de l'additif sur la viscosité apparente

Pour déterminer l'additif le mieux adapté pour la fluidification de l'ultracarbofluide, nous avons étudié l'influence de la nature de ce dernier sur la viscosité apparente de l'UCF.

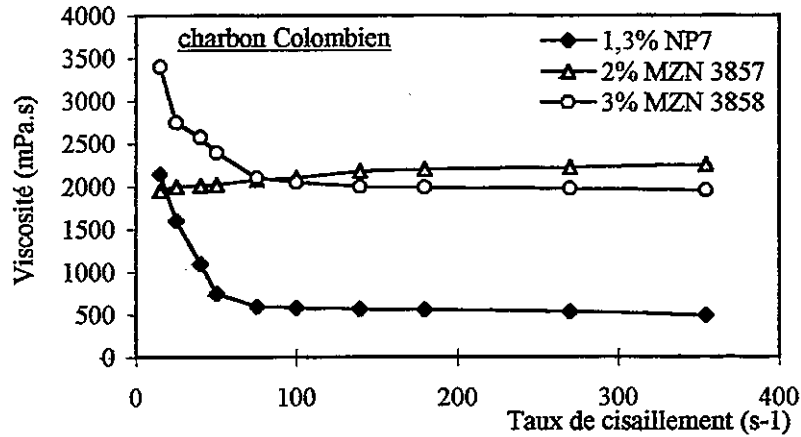


Figure 3 : Evolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement

Nous constatons sur la figure 3 que la viscosité la plus faible est obtenue avec l'additif NP7 pour un diamètre moyen de particules de charbon de 20 μm et pour une concentration en charbon Colombien de 50 %. En conséquence, notre choix pour fluidifier les agglomérats à base de charbon Colombien est porté sur l'additif NP7 pour le reste de cette étude.

3.2. Influence de la concentration de l'additif sur la viscosité apparente

Nous avons constaté dans cette étude que pour un pourcentage de charbon supérieur ou égal à 54 %, l'additif ne joue plus son rôle de fluidifiant et de stabilisant ; on assiste à un phénomène de prise en masse dans les 48 heures. Ainsi, nous avons fixé une concentration maximale en charbon à 52 % avec une granulométrie de 20 μm pour la fabrication de l'UCF.

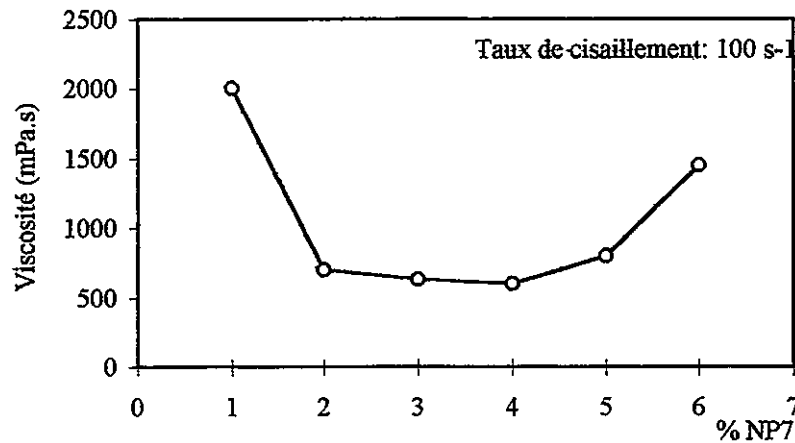


Figure 4 : Viscosité en fonction du % d'additif pour un ultracarbofluide de composition C=52%, F=18%, E=24% à 29% et A=1% à 6%

Nous observons sur la figure 4 que la plus faible viscosité apparente de l'UCF est obtenue pour une concentration entre 2 et 4 % de NP7. Notons que le couple 52 % de charbon (C) et 2% d'additif (A) donne la meilleure stabilité et une viscosité optimale. C'est cette concentration que nous avons utilisé pour nos essais de combustion^{[5],[6]} sur une chaudière de 1 MW.

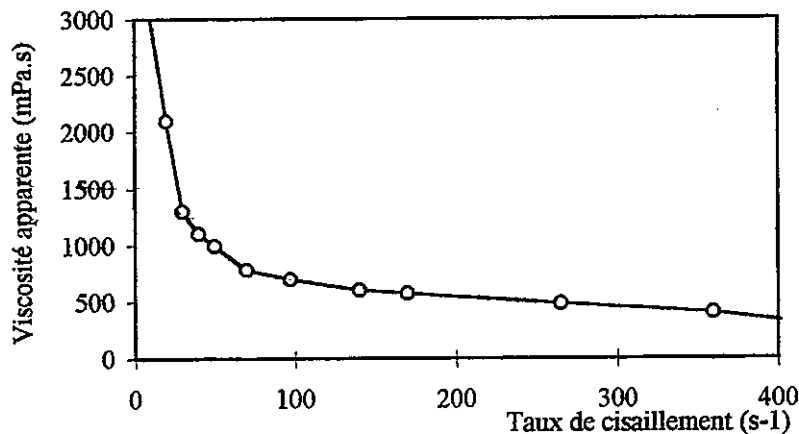


Figure 5: Comportement de la viscosité en fonction du taux de cisaillement

Par ailleurs, nous avons représenté sur la figure 5 le rhéogramme de l'ultracarbofluide utilisé lors des essais de combustion. Le comportement pseudoplastique de l'UCF, est mis en évidence; la viscosité qui diminue à fort taux de cisaillement. Nous notons que ce comportement est avantageux quant au pompage et à l'atomisation des ultracarbofluides.

4. CONCLUSION

Cette étude nous a permis de définir le type de charbon (Colombien) ainsi que le type d'additif (NP7) à utiliser pour la fabrication des UltraCarboFluides (UCF). Par ailleurs, l'étude rhéologique des UCF nous a permis de définir la composition optimale (C52/F18/E28/A2) qui assure une bonne stabilité du produit, une faible viscosité et une concentration maximale de charbon. Cependant, nous avons mis en évidence le comportement pseudoplastique des ultracarbofluide ce qui avantage le pompage et l'atomisation de ces derniers lors des essais de combustion.

Références bibliographiques

- [1] G. ANTONINI, et O. FRANCOIS, Rhéologie et transfert dans les suspensions, Journal ISF Transport des solides en suspension, Paris, 03, 1986.
- [2] G. ANTONINI Brevet Français n° 83-05787, 1983.
- [3] G. ANTONINI, O. FRANCOIS, P. HOPITAL, A. DHEE, Optimization and selectivity of an oil agglomeration process for clean coal slurry production, AICHE annual meeting, Miami, 1986.
- [4] A. GOMES, Préparation d'un mélange polyphasique à base de charbon pré-épuré (UCF) et combustion sur chaudière de 1 MW, 1991.
- [5] A. BAHMED et G. ANTONINI, Mise au point d'un nouveau combustible de substitution et étude de sa combustion dans une chaudière de 1 MW, Proceedings 1^{er} Congrès Algérien de Génie des Procédés, p153-155, 1996.
- [6] A. BAHMED et G. ANTONINI, Combustion study of the ultracarbofluids inside 1MW boiler, Thé 3rd International Symposium on Advanced and Aerospace Science and Technology in Indonesia, Jakarta, 1998.

COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE D'UN NOUVEAU MATÉRIAU POUR LA CIMENTATION DE PUIITS DE PÉTROLE.

N. Dubois ^{(1),(3)}, **H. Van Damme** ⁽²⁾, **Ch. Noïk** ⁽³⁾, **Ch. Vernet** ⁽¹⁾.

(1) Bouygues, Direction scientifique, Laboratoire, Zone industrielle des marais,
32, rue des Osiers, 78310 Coignières

(2) Centre de Recherche sur la Matière Divisée - C.N.R.S., 1b, rue de la Férollerie,
45071 Orléans Cedex 2

(3) Institut Français du Pétrole, BP 311, 1-4, av. Bois Préau, 92852 Rueil-Malmaison Cedex

RÉSUMÉ

Le développement de nouvelles technologies de forage, la sévérité croissante des conditions opératoires liées à l'exploitation de gisements de plus en plus profonds impliquant de travailler à haute température, conduit à élaborer des formulations de fluides et de ciment innovantes.

Les propriétés rhéologiques doivent être contrôlées et maintenues dans des conditions sévères de température et pression rencontrées dans les puits.

Un nouveau type de bétons, les Bétons de Poudres Réactives, semble être adapté aux températures élevées. Ces bétons sont composés de ciment pétrolier, de fumée de silice de l'industrie du silicium, de quartz broyé, d'un superplastifiant et d'une quantité faible d'eau.

L'adaptation de ce type de béton pour l'application aux puits de pétrole nécessite la maîtrise de certains principes de base concernant la formulation, la fabrication, le comportement en température, et les caractéristiques rhéologiques.

L'influence de la nature et de la granulométrie des particules siliceuses ainsi que la concentration en fluidifiant a été mise en évidence par l'étude du comportement rhéologique du laitier de ciment. Un optimum en concentration défini par un minimum de viscosité dans les courbes d'écoulement a été observé pour chaque constituant étudié.

ABSTRACT

The two primary technical objectives for well cementing are to isolate the producing formation reservoir and to support the casing. The development of deep offshore drilling and High Pressure/ High Temperature formulations leads to improve the quality of such operations and needs good materials. Rheological properties of these materials need to be known.

Development of ultra-high strength concretes named RPC (Reactive Powder Concrete), are characterised by high silica fume and crushed quartz contents, and very low water to cement ratio. Use of RPC formulations in well cementing was made possible with a strict control of the rheological properties.

Rheometric analysis were performed with different cement formulations. The effects of the nature and granulometry distribution of silica particles, and the thinning agent concentration have been studied. An optimum in concentration related to a minimum in viscosity was observed for each studied component.

INTRODUCTION

Au cours du forage, la cimentation consiste en la mise en place d'une suspension aqueuse dite laitier de ciment, appropriée à une profondeur donnée du puits dans l'espace annulaire entre le trou foré et le cuvelage en place.

Actuellement les laitiers utilisés sont composés principalement de ciment et de silice auxquels sont ajoutés un ou plusieurs additifs ayant chacun un rôle déterminé (fluidifiant, accélérateur de prise, retardateur de prise, anti-entraîneur d'air, ...)

En génie civil, des progrès récents sur l'optimisation des formulations et des procédés de fabrication des bétons ont permis l'obtention de bétons dits BTHP (Bétons Très Hautes Performances) ayant une résistance à la compression sur cylindre de 100 à 120 MPa. Plus récemment encore, de nouveaux Bétons à Ultra - Hautes Performances, les Bétons de Poudre Réactives (BPR), ont été développés et mis en oeuvre ^[1].

Afin d'améliorer les caractéristiques des matériaux actuellement utilisés dans la cimentation des puits de pétrole, une adaptation de ces nouveaux bétons a été entreprise par l'optimisation de leur comportement rhéologique. Cette caractérisation est d'autant plus fondamentale que les conditions d'exploitation des puits deviennent de plus en plus difficiles, notamment lors de la mise en place du laitier dans des annulaires de très faibles diamètres sous des conditions de fortes températures et pressions.

Le béton de poudres réactives est un matériau complexe constitué de poudres minérales de nature et de granulométrie différentes : quartz broyé, ciment et fumée de silice. L'augmentation des propriétés mécaniques du matériau (résistance à la compression, perméabilité faible) est reliée principalement à l'utilisation de faibles rapports massiques Eau/Ciment (E/C). En conséquence, afin de ne pas perdre les propriétés en écoulement, l'optimisation de la distribution granulaire ainsi que l'emploi d'adjuvants superplastifiants sont nécessaires. Le but de cette étude est d'établir l'influence de ces différents constituants sur le comportement rhéologique du laitier de ciment.

Les mélanges étudiés ont été caractérisés en écoulement dans les tous premiers instants d'hydratation. Au cours de cette période, l'activité chimique reste faible, le système peut donc être observé en première approximation en tant que mélange de poudres en milieu aqueux. Dans un premier temps le rapport massique E/C est maintenu constant et l'influence des quantités de quartz broyé, fumée de silice et superplastifiant est étudiée. Ensuite, la fraction volumique en eau est maintenue constante et l'effet de l'augmentation de la quantité de fumée de silice pour une quantité de quartz broyé fixe est abordé.

1. CONDITIONS OPÉRATOIRES

Matériaux

Nous avons utilisé un ciment Portland correspondant aux normes pétrolières Class G. La poudre de ciment, d'une étendue granulométrique très large, a ses grains sont de formes anguleuses très variées. La composition minérale exprimée en pourcentage massique (obtenue par analyse élémentaire et calculée à l'aide de la formule de Bogue), et les caractéristiques du clinker sont présentées dans le Tableau I. Dans l'industrie cimentaire, le C correspond à CaO, le S à SiO₂, le A à Al₂O₃ et le F à F₂O₃.

Composition	% massique
C ₃ S	51
C ₂ S	31
C ₃ A	4
C ₄ AF	12
Autres oxydes (Mg, K,...)	2

Caractéristiques	
Diamètre moyen	13,8µm
S _{BET}	1m ² /g
Étendue granulaire	1 à 100µm
Densité	3,14

Tableau I : Composition et granulométrie du ciment Class G

La silice utilisée sous forme de quartz broyé est composée majoritairement d'oxyde de silicium, et de traces d'aluminium, de fer et de potassium. Les grains, très anguleux, ont une étendue granulaire comprise entre 1 et 150µm, un diamètre moyen de 42µm, et une surface spécifique mesurée par BET de 0,46m²/g.

La fumée de silice (notée fs) employée est de structure amorphe, la taille des agglomérats constituant la poudre varie de 1 à 50µm. L'observation au microscope électronique à balayage (figure 1), montre que ces grains sont constitués d'associations de particules élémentaires sphériques (0,1 à 1µm). Ces particules sont des microsphères amorphes de densité proche de 2,2.

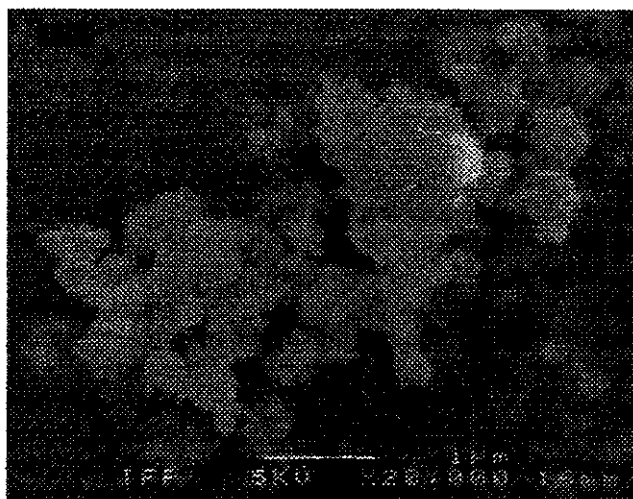


Figure 1 : Photographie MEB de la fumée de silice. Grossissement x20000.

Enfin le superplastifiant (noté SP) utilisé est un polynaphtalène sulfonate de sodium contenant 40% en masse de matière sèche et 60% d'eau. De nombreux travaux ont été réalisés pour expliquer les mécanismes d'action de ce polymère ^{[2],[3],[4]} : il permet de fluidifier le mélange et de diminuer la quantité d'eau utilisée pour une même viscosité; il agit également comme retardateur de prise.

La quantité d'eau introduite dans le mélange est exprimée en masse par rapport au ciment, et est notée E/C.

Afin de simplifier les notations, les quantités sont exprimées en pourcentages massiques rapportées à 100 grammes de ciment anhydre.

Techniques de mesure

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Carrimed CSL² 100 en utilisant une géométrie plan-plan, et un rhéomètre Haake à vitesse de cisaillement imposée en employant une géométrie à cylindres coaxiaux.

Dans les essais réalisés au Carrimed, le couple est appliqué sur le plan supérieur, et le système est thermostaté par le plan inférieur.

Afin d'éviter les effets de confinement et de paroi, nous avons systématiquement respecté un rapport minimum entre l'entrefer et le diamètre des plus gros grains de la pâte. Un rapport supérieur ou égal à 6 a été utilisé.

Les deux plans sont rainurés afin d'éviter les glissements au paroi, et l'entrefer est de 1mm. Afin d'éviter tout phénomène de séchage au cours de la mesure, un film mince d'huile silicone est disposé autour de l'échantillon.

Les cylindres coaxiaux du Haake sont également rainurés, et c'est le cylindre interne qui tourne. L'entrefer est de 2,6mm et le rapport des rayons des cylindres de 1,14. Un film mince d'huile silicone est également disposé sur l'échantillon.

Avant toute mesure viscosimétrique, les systèmes étudiés sont préalablement mélangés dans un malaxeur ayant deux positions de vitesses prédéterminées. Un protocole de mélange a été établi et est scrupuleusement suivi : les poudres sèches sont malaxées durant 5 minutes à petite vitesse, puis 10 minutes après avoir introduit la totalité de l'eau et la moitié du superplastifiant, et enfin 5 minutes à grande vitesse après introduction de la moitié restante du polymère. Les mélanges sont alors disposés dans le viscosimètre au cours des deux minutes qui suivent la fin du gâchage.

Afin de suivre le comportement en écoulement des différents mélanges, toutes les mesures sont effectuées en suivant le même protocole :

- Montée en vitesse de cisaillement de 1 à 100s⁻¹ en 3 minutes pour le Haake, par palier avec attente de l'équilibre pour chaque point pour le Carrimed (10 points),
- Palier à 100s⁻¹ pendant 30 secondes pour le Haake et le Carrimed,
- Descente en vitesse de cisaillement de 100 à 1s⁻¹ en 3 minutes pour le Haake, par palier avec attente de l'équilibre pour chaque point pour le Carrimed (15 points).

Seules les courbes de descente en vitesse de cisaillement sont exploitées pour l'interprétation des résultats.

2. RÉSULTATS - DISCUSSIONS

Rapport massique Eau/Ciment (E/C) constant

L'influence de la quantité en superplastifiant, quartz broyé et fumée de silice a été étudiée en maintenant un rapport massique Eau/Ciment constant de 0,27. Dans ces conditions, les variations de fraction volumique du quartz broyé ou de la fumée de silice, entraînent une modification de la fraction volumique en ciment, et par conséquent en eau dans le mélange (figure 2).

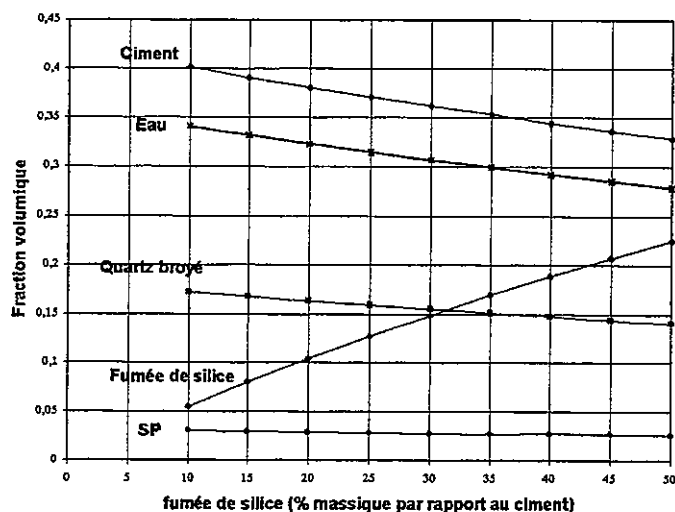


Figure 2 : Exemple de composition en fraction volumique : mélange à 36% de quartz broyé, 27% d'eau, 1,8% de SP et quantité variable de fs, en fonction de la proportion de fs. E/C ct.

Variation de la quantité de superplastifiant

Quelque soit le type de polymère, une quantité optimale de superplastifiant correspondant à un minimum de viscosité est décrit dans la littérature [2]. Cette quantité est appelée point de saturation. Elle correspond à une quantité de polymère nécessaire pour recouvrir les grains de ciment, de fumée de silice et de quartz broyé, et assurer la fluidification du système.

Des mesures de contrainte sont effectuées pour différentes quantités de superplastifiant sur un mélange contenant 40% de quartz broyé, 35% de fumée de silice et 27% d'eau, à 20°C au Haake (figure 3a). A partir de ces courbes d'écoulement, les contraintes sont relevées pour des vitesses de cisaillement de 1, 10 et 100s⁻¹ (figure 3b) et exprimées en fonction de la concentration en superplastifiant.

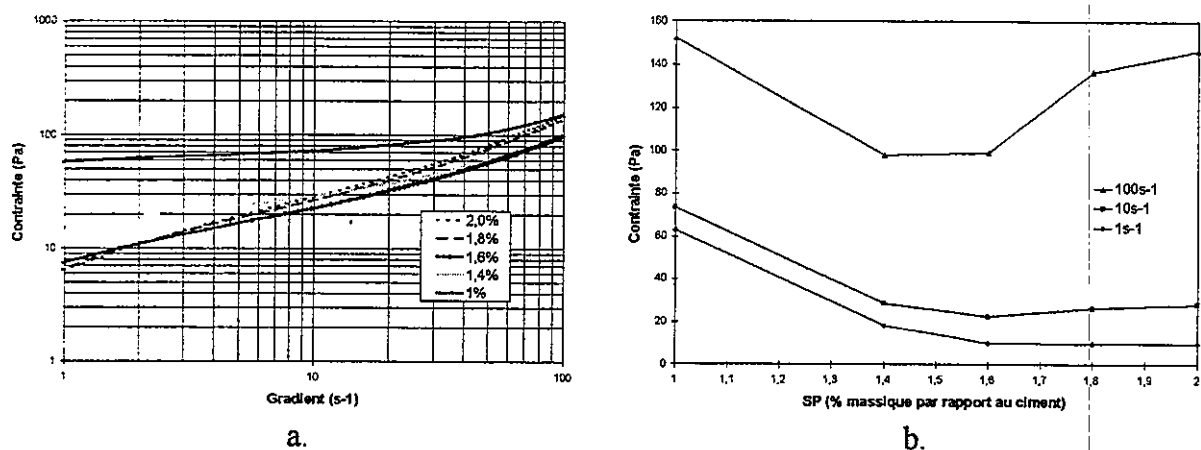


Figure 3 : Contrainte des mélanges contenant 40% de quartz broyé, 35% de fumée de silice, 27% d'eau, et une quantité de SP variable, en fonction du gradient de cisaillement (a.), et à 1, 10 et 100s⁻¹ en fonction de la quantité de SP (b.) à 20°C au rhéomètre Haake.

Un minimum en viscosité est observé pour une concentration de 1,6% en polynaphtalène sulfonate. Cet optimum en concentration correspond à la quantité de polymère permettant de minimiser les contacts entre les grains et d'obtenir une viscosité minimale. Il y a en partie recouvrement et donc interaction du polymère sur tous les types de grains présents, quelque soit leur nature chimique. Pour le système étudié, cette quantité optimale correspond à 9,1 milligrammes de polymère par gramme de solide, incluant ciment, quartz broyé et fumée de silice.

Variation de la quantité de quartz broyé

Pour chaque composition de mélange, le point de saturation en polynaphtalène sulfonate est variable. Cependant, au delà de ce point critique, la viscosité varie peu comme le montre la figure 3.

L'adsorption du polynaphtalène sulfonate de sodium dépend étroitement de la réactivité et de la surface spécifique des grains. D'après la littérature [5], le polymère interagit plus avec le ciment et la fumée de silice utilisés qu'avec le quartz broyé.

Àfin de comparer des systèmes contenant des quantités variables en quartz broyé et fixe en fumée de silice, une concentration maximale de 1,8% en superplastifiant est déterminée et fixée pour la suite de l'étude.

Les rhéogrammes des mélanges contenant 24% de fumée de silice, 1,8% de superplastifiant, 27% d'eau et une quantité de quartz broyé variant de 0 à 60%, montrent que la viscosité augmente avec la quantité de quartz broyé ajoutée (figure 4). L'augmentation en volume de la quantité de quartz broyé, de forme très anguleuse, se fait au détriment de tous les autres composants. Il y a donc accroissement de la proportion en particules non sphériques dans le mélange, et diminution de la fraction volumique en eau. Ces deux effets peuvent expliquer l'augmentation de viscosité lorsque la quantité de quartz broyé croît.

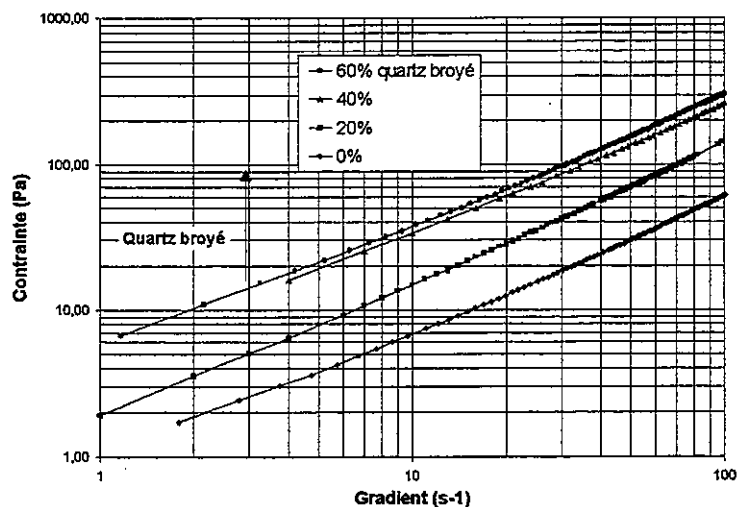


Figure 4 : Rhéogrammes des mélanges contenant 0 à 60% de quartz broyé, 24% de fumée de silice, 27% d'eau, et 1,8% de SP, à 20°C au rhéomètre Haake.

Variation de la quantité de fumée de silice

Les viscosités des mélanges contenant 20, 36 et 60% de quartz broyé, 27% d'eau, une quantité variable de fumée de silice comprise entre 10 et 50% et une quantité de superplastifiant

correspondant au point de saturation, ont été mesurées au viscosimètre Carrimed. La figure 5 présente les contraintes à 1 et 100s⁻¹ en fonction de la quantité de fumée de silice des 3 mélanges.

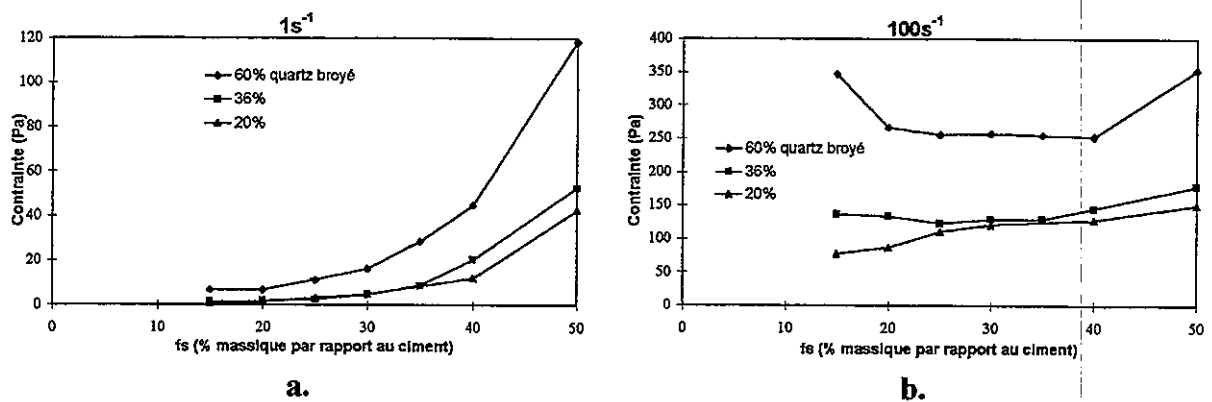


Figure 5 : Contraintes des mélanges contenant 20, 36 et 60% de quartz broyé, 27% d'eau, et 1,8% de SP, en fonction de la quantité de fumée de silice à 1s⁻¹ (a.) et 100s⁻¹ (b.), à 20°C au Carrimed.

La figure 5 montre qu'il existe un optimum en fumée de silice pour une quantité de quartz broyé, permettant d'obtenir un mélange de viscosité minimale. Ce minimum rhéologique dépend des quantités des différents constituants et du gradient de cisaillement imposé. Ce comportement particulier dépendant des forces de cisaillement imposé lors de la mesure est à relier à l'état de désagglomération du mélange. En particulier la fumée de silice utilisée présente une géométrie particulière en agrégats constitués de grains élémentaires sphériques (figure 1).

Aux faibles gradients, pour 1s⁻¹, la viscosité apparente augmente avec la quantité de fumée de silice ajoutée quelque soit la quantité de quartz broyé.

Les forces de cisaillement ne sont pas suffisantes pour désenchevêtrer les grappes de fumée de silice. Celle-ci se comporte sous écoulement comme un ensemble d'agrégats de taille supérieure aux grains élémentaires. De plus, le rapport E/C restant constant, les fractions volumiques en ciment et donc en eau diminuent lorsque la quantité de fumée de silice augmente.

En revanche, pour les mesures effectuées à 100s⁻¹, il semble exister un palier ou un minimum rhéologique pour les mélanges contenant 36 et 60% de quartz broyé et environ 25% de fumée de silice.

Bien que la fraction volumique en eau diminue lorsque la quantité de fumée de silice croît, la viscosité diminue jusqu'à une certaine quantité de fumée de silice. Le cisaillement est dans ce cas suffisant pour séparer les amas de fumée de silice et ainsi favoriser le mouvement des grains élémentaires qui agissent comme un fluidifiant pour le mélange global. Pour les systèmes étudiés, au-dessus de cette quantité optimale, le désenchevêtrement de la fumée de silice ne compense plus la diminution de la fraction volumique en eau.

Pour le mélange contenant 20% de quartz broyé, il ne semble pas exister de minimum quelque soit la quantité de fumée de silice ajoutée et la plage de cisaillement imposé. Il n'y a pas suffisamment de quartz broyé pour désenchevêtrer les grappes de fumée de silice qui ne peuvent jouer leur rôle de fluidifiant.

Pour un rapport massique constant eau/ciment et une quantité de fluidifiant optimale, un minimum rhéologique est observé pour un ratio déterminé de quartz broyé et de fumée de silice désenchevêtrée sous cisaillement. Ce comportement dépend des fractions volumiques et notamment de la quantité d'eau. Dans la suite de l'étude la fraction volumique en eau est fixée, et correspond au mélange donnant le minimum de viscosité.

Fraction volumique en eau constante

En conservant la fraction volumique en eau constante quelque soit le mélange étudié, la variation de la fraction volumique en quartz broyé ou en fumée de silice entraîne un changement de la fraction volumique en ciment, et par conséquent du rapport massique Eau/Ciment (figure 6).

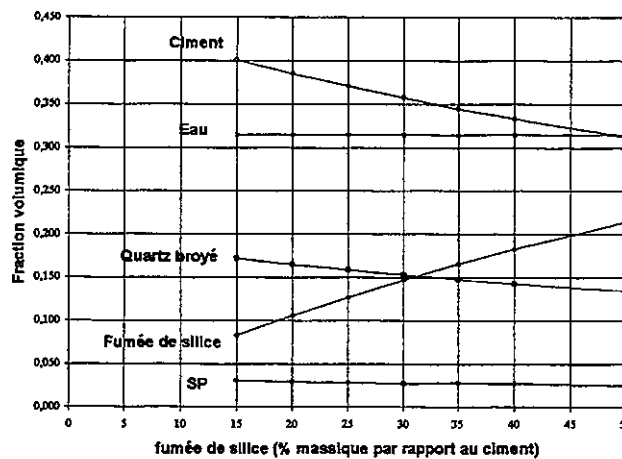


Figure 6 : Exemple de composition en fraction volumique : mélange à 36% de quartz broyé, 27% d'eau, 1,8% de SP et quantité variable de fs, en fonction de la proportion de fs. E/C var.

Dans le cas du béton contenant 36% de quartz broyé, la fraction volumique en eau restant fixe correspond au mélange à 25% de fumée de silice, 27% d'eau et 1,7% de SP. Dans le cas du mélange à 60% de quartz broyé, c'est la formulation à 25% de fumée de silice, 27% d'eau et 1,8% de SP qui sert de référence.

La figure 7 reporte la contrainte à 1 et 100s⁻¹ en fonction de la quantité de fumée de silice pour les mélanges à 36 et 60% de quartz broyé.

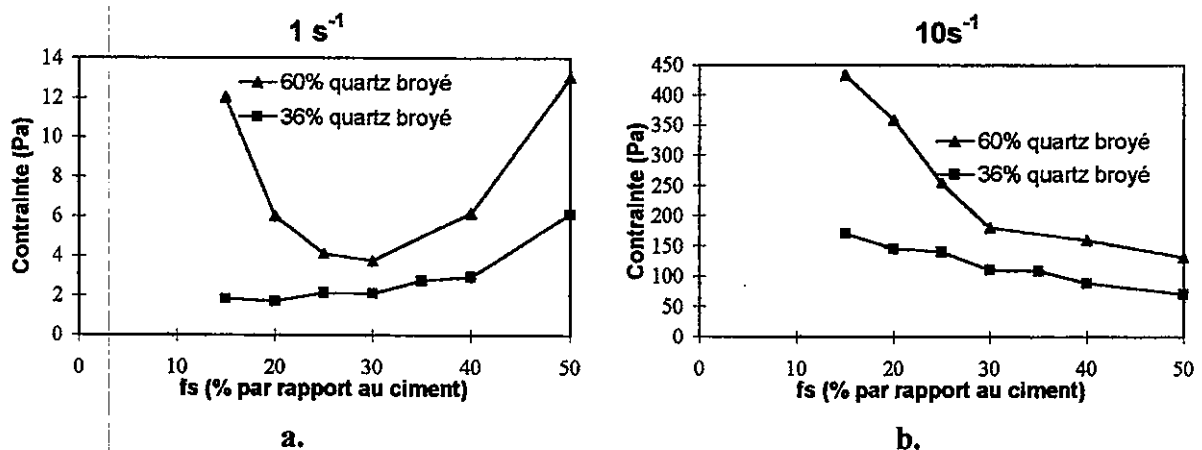


Figure 7 : Contraintes à 1s⁻¹ (a.) et 100s⁻¹ (b.) des mélanges à 36% et 60% de quartz broyé, en fonction de la quantité de fumée de silice à 20°C au Carrimed.

Aux fortes vitesses de cisaillement, 100s^{-1} , la contrainte diminue lorsque la quantité de fumée de silice augmente pour une quantité de quartz broyé donnée. Pour une quantité d'eau en volume fixe, la fluidification du mélange est principalement due à l'état de désenchevêtrement de la fumée de silice sous ce cisaillement.

Aux faibles vitesses de cisaillements, 1s^{-1} , la contrainte augmente avec la quantité de fumée de silice pour le mélange à 36% de quartz broyé. En effet, la forme particulière de la fumée de silice favorise l'enchevêtrement des grappes lorsque le cisaillement est suffisamment faible.

Dans le cas du mélange à 60% de quartz broyé, quelque soit le cisaillement, un minimum ou un changement de comportement rhéologique sont observés autour de 30% de fumée de silice. En dessous de 30%, la quantité de fumée de silice par rapport à la quantité de grosses particules (ciment et quartz broyé) n'est plus suffisante pour influencer le comportement sous écoulement.

CONCLUSION

Pour le système étudié ciment, quartz broyé et fumée de silice, une quantité optimale de superplastifiant est trouvée, permettant d'obtenir une viscosité minimale dans une plage de vitesse de cisaillement fixée.

Pour un rapport massique Eau/Ciment constant, l'augmentation de la fraction massique en quartz broyé par rapport au ciment, entraîne un accroissement de la viscosité. L'état de désenchevêtrement influe directement sur la fluidification des mélanges. Il dépend essentiellement du cisaillement imposé au mélange et de la quantité de quartz broyé. Pour une fraction volumique en eau variable ou constante, un minimum ou changement de comportement rhéologique est observé pour un ratio déterminé de quartz broyé et de fumée de silice désenchevêtrée sous l'effet du cisaillement et de la présence de quartz broyé.

Le volume apparent de fumée de silice imparfaitement désagrégée serait à prendre en compte pour affiner ces explications.

RÉFÉRENCES

- [1] **Richard Pierre and Cheyreyz Marcel**, 1995, Composition of Reactive Powder Concretes, Cement and Concrete Research, Vol. 25, No.7, pp 1501-1511.
- [2] **Aitcin Pierre-Claude, Jolicoeur Carmel and Mac Gregor James G.**, 1994, Superplasticizers : How they work and why they occasionally don't, American Concrete Institute, Vol.16, No. 5, pp. 45-52.
- [3] **Nelson Erik B.**, 1990, Well Cementing - Schlumberger Educational Services.
- [4] **Uchikawa H., Hanehara S. and Sawaki D.**, 1997, The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture, Cement and Concrete Research, Vol. 27, No. 1, pp. 37-50.
- [5] **Bonneau Olivier**, 1997, Étude des effets physico-chimiques des superplastifiants en vue d'optimiser le comportement rhéologique des bétons à ultra-hautes performances. Thèse de doctorat de l'École Nationale Supérieure de Cachan, 135 pages.

STRUCTURE POLYMERIQUE, ALGUES ET TURBULENCE DANS LE PHASE VOLUMIQUE DES OCEANS

Ian JENKINSON

Association Canillacoise pour la promotion de la Recherche Océanographique, 1 rue Saule, 19320 La Roche Canillac, France

Dans un fluide newtonien et homogène, si les autres choses étaient égales, la longueur (L) [m] et le temps (T) des tourbillons dissipatrices, ainsi que le champ des vitesses de déformation à l'intérieur de ces tourbillons, sont déterminés par la viscosité. Pourtant, pour un processus se déroulant dans une fluide non newtonien, quand le module d'élasticité (G') [mPa] est d'ordre similaire ou supérieur au celui de viscosité (G'') aux échelles concernant le processus, l'importance de l'élasticité se joint à celle de la viscosité. En dotant le fluide d'une mémoire spatiale, une telle élasticité casse tout relation universelle entre : 1) le champ de la dissipation de l'énergie mécanique et celui de la vitesse de déformation ; 2) le champ de la vitesse de déformation et celui du mélange.

Des mesures faites sur la phase volumique de l'eau de mer et des cultures de phytoplancton ont démontré que : 1) la viscosité $\eta = \eta_w + \eta_E$ (η_E étant une viscosité de solution, contribué par l'eau et le sel) est autour de 1 mPa.s, et ne change pas plus d'un facteur d'environ 2 à cause de la variation de la température et de la salinité dans les eaux naturelles ; η_E est la viscosité « excédentaire » contribué par des polymères colloïdaux. Comme première approximation, $\eta_E = \eta_E(1) \dot{\gamma}^{-P}$, $\eta_E(1)$ ayant la valeur de η_E à la vitesse de cisaillement de 1 s^{-1} et P dépendant de la quantité et la structure des polymères présents. Dans de l'eau de mer, des valeurs allant de 1,0 à 1,6 ont été mesurées pour P , ce qui suggère que les polymères qui dominent les propriétés rhéologiques sont structurés en gel. De plus, la répartition des valeurs de $\eta_E(1)$ est proche à la log-normale, ce qui suggère que les polymères dominants sont floclés de manière hiérarchique (des grumeaux plus forts à l'intérieur des grumeaux plus faibles, avec une hiérarchie de seuils de plasticité). En ce qui concerne les moyennes arithmétiques des valeurs, $\eta_E(1) = 2,0 \text{ Chl}^{1,3}$, Chl étant la concentration de chlorophylle [$\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$].

Dans la mer, la chlorophylle est essentiellement une mesure de la quantité de phytoplancton. La relation entre $\eta_E(1)$ et Chl donne donc à penser que l'origine principale des propriétés rhéologiques excédentaires consiste en grande partie du mucus sécrété par le phytoplancton. Plus particulièrement, la viscosité polymérique devrait excéder celle de solution à des vitesses de déformation $\leq 1 \text{ s}^{-1}$ quand $\text{Chl} \geq 20 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (phytoplancton assez dense) ou $\leq 0,1 \text{ s}^{-1}$ quand $\text{Chl} \geq 2 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (valeur assez moyenne pour les eaux côtières). Des particules en suspension, soient-elles vivantes, détritiques ou floclées, représentent une distribution hiérarchique de résistance à la déformation. Elles sont des cellules (avec leurs contenus protégés par des parois), fibres, des glycolalices de picofibres autour de la plupart de cellules algales ou bactériennes, des agrégats organiques (de $100 \mu\text{m}$ à des cm), des particules transparentes exopolymériques (de 1 à $100 \mu\text{m}$) (ces dernières mises en évidence seulement très récemment à l'aide des colorants) ou de la matière dispersée ou colloïdale. La nature et l'abondance des liens polymériques, « bridging », entre les particules dures elles-mêmes ou entre celles-ci et les structures polymériques, pourraient être critiques pour les propriétés rhéologiques à des échelles beaucoup plus grandes que celles des particules individuelles. Comment la matière polymérique interagit avec des gradients de vitesse de déformation et avec la stratification densimétrique en se floclant et en se dispersant, est sans doute complexe. Il devrait être important pour la plupart des processus de flux vertical organique, des échanges liquide-particules et du mélange dans les océans.

Gymnodinium mikimotoi est une espèce de phytoplancton algue qui forme des « eaux rouges » sur les côtes de France et de l'Espagne et devient alors ichthyotoxique. Un seuil de plasticité de 40 à 60 Pa a été récemment trouvé à des concentrations de l'algues proche à celles auxquelles elles commencent à tuer des poissons. Les poissons produisent une différence hydrostatique à travers leurs branchies d'environ 100 Pa, et ils utilisent de 5 à 40% de leur énergie métabolique en pompant cette eau. Il est donc probable que les sécrétions polymériques augmentent la viscosité de l'eau au point que les poissons utilisent plus d'oxygène en pompant un volume donné d'eau qu'ils puissent extraire de cette même eau, et qu'ils meurent d'asphyxie.

Certains océanographes-biologistes s'intéressent depuis peu à l'évolution (darwinienne) de la gestion mécanique de son milieu immédiat, comme stratégie vital, par certaines espèces de phytoplancton.

Pour information:

Quelques références bibliographiques par l'auteur

- Jenkinson, I.R. & Arzul, G. Sous presse. Effect of the flagellates, *Gymnodinium mikimotoi*, *Heterosigma akashiwo* and *Pavlova lutheri*, on flow through fish gills. In Reguera, B., Blanco, J., Fernández, M.L. and Wyatt, T. (eds), *Harmful Microalgae*, Xunta de Galicia, Vigo, and IOC of Unesco, Paris.
- Jenkinson, I.R. & Gentien, P. 1996. Bermuda discussion groups: Bulk-phase rheology and small-scale processes. *Harmful Algae News*, No. 15, 13-15. [Report of a discussion group at the NATO Advanced Study Institute on *The Physiological Ecology of Harmful Algal Blooms* (Bermuda, 27 May -6 June 1996).]
- Gentien, P., Wyatt, T., Jenkinson, I.R., & Granéli, E. 1995. Review [of] present knowledge of the abilities of certain harmful algae to adapt to and modify the microscale physical environment by means [of] vertical migration, mucilage secretion, colony formation, etc. *Report of the ICES/IOC Working Group on Harmful Algal Bloom Dynamics (WGHABD)*, Helsinki, Finland, 17-19 May 1995, *C.M. 1995/L:4*, 7-11.
- Jenkinson, I.R. & Biddanda, B.A. 1995. Bulk-phase viscoelastic properties of seawater: relationship with plankton components *Journal of Plankton Research*, 17(12) 2251-2274.
- Jenkinson, I.R. & Wyatt, T. 1995. Does bloom phytoplankton manage the physical oceanographic environment? In: Lassus, P., Arzul, G., Erard-Le Denn, E., Gentien, P. & Marcaillou-Le Baut, C. (eds), *Harmful Marine Algal Blooms*, Lavoisier, Paris, 603-608.
- Jenkinson, I.R. 1993. Bulk-phase viscoelastic properties of seawater. *Oceanologica Acta*, 16(4), 317-334.
- Jenkinson, I.R. 1993. Viscosity and elasticity of *Gyrodinium cf aureolum* and *Noctiluca scintillans* exudates, in relation to mortality in fish and damping of turbulence. In T.J. Smayda & Y. Shimizu (eds), *Toxic Phytoplankton Blooms in the Sea*. Proceedings of the 5th International Conference on Toxic Marine Phytoplankton, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 757-762.
- Jenkinson, I.R. & Wyatt, T. 1992. Selection and control of Deborah numbers in plankton ecology. *Journal of Plankton Research*, 14, 1697-1721. [Quantitative aspects of the life of plankton in a deforming medium.]
- Jenkinson, I.R., Biddanda, B.A., Abreu, P.C., Riebesell, U., Turley, C.M. & Smetacek, V.S. 1991. Rheological properties of marine organic aggregates: importance for vertical flux, turbulence and microzones. *Oceanologica Acta*, Vol. spéc. N° 11, 101-107 [Proceedings of the International Colloquium on the Environment of Epicontinental Seas, Lille, 20-22 March, 1990].
- Jenkinson, I.R. Rheological structure in bulk seawater. 1990 In D.R. Oliver (ed.), *Third European Rheology Conference and Golden Jubilee Meeting of the British Society of Rheology*, Elsevier Applied Science, London, 247-251.
- Jenkinson, I.R. 1990. Bulk rheology of seawater: current developments and future perspectives. *Bulletin de l'Association Européenne des sciences et Techniques de la Mer*, N° 8, 17-20. Also published in *Bordomer, 3ième Colloque internationale d'Océanologie côtière de Bordeaux*, 16-19 octobre, 1989, pp. 35-41.
- Jenkinson, I.R. 1989. La rhéologie de masse de l'eau de mer. In B. Launay & G. Cuvelier (eds), *Rhéologie et Industries Alimentaires, Cosmétiques et Pharmaceutiques*, 24ème Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie, Paris, p. 199.
- Jenkinson, I.R. 1989. Increases in viscosity may kill fish in some blooms. In T. Okaichi, D.M. Anderson & T. Nemoto (eds), *Red Tides: Biology, Environmental Science and Toxicology*, Elsevier, New York, 435-438.
- Jenkinson, I.R. 1986. Oceanographic implications of non-newtonian properties found in phytoplankton cultures. *Nature*, 323, 435-437.

RHEOLOGIE D'EMULSIONS DE BITUME : INFLUENCE DES PARAMETRES DE FORMULATION

M.ROBERT, J.E.POIRIER, G.DURAND*
I.TALBI-BOUCENA**

* Laboratoire Central de Recherche COLAS S.A , 4 rue J.MERMOZ , 78771 Magny les Hameaux

** LBHP URA CNRS 433 , PARIS

RESUME

Dans ce poster nous présentons les résultats des caractéristiques rhéologiques d'émulsions de bitume contenant 65% et 69% en bitume .

Ces résultats permettent de mettre en évidence d'une part l'influence du taux de bitume , d'autre part celle de la granulométrie de l'émulsion , sur la structure des agrégats qui se forment dans de tels systèmes .

L'utilisation d'un modèle structurel appliqué aux courbes décrivant la viscosité stationnaire des émulsions permet de discuter l'organisation des gouttes et de mettre en évidence leurs interactions dans le cas des émulsions à 65% .On observe un rhéoépaississement de l'émulsion qui est expliqué en terme de floculation induite par le cisaillement .

L'état stationnaire n'est pas atteint pour les émulsions à 69% .

L'influence d'autres paramètres de formulation tels que la nature du tensioactif a également été évaluée .

ABSTRACT

In this article, we present the rheological characteristics of bitumen emulsions , 65% and 69% bitumen content .

The results point out the effect of the bitumen content and of the droplet size distribution on the flow characteristics of these emulsions.

Data are compared with a model that takes into account aggregation phenomena . The stationary curves that show the viscosity versus stress dependance are used to discuss the interactions between bitumen droplets. A shear thickening effect is observed at high stress level . It points out a flocculation process driven by the shear stress . The stationary state is not really obtained for 69% bitume emulsions .

The influence of formulation parameters - emulsifier type- is also discussed .

INTRODUCTION

L'utilisation et le développement des techniques à froid dans l'industrie routière ont conduit à porter un intérêt toujours plus grand aux émulsions de bitume . Pour progresser dans la formulation et maîtriser les différents comportements, il apparaît indispensable de comprendre certains mécanismes liés à la viscosité de ces produits sous cisaillement .

De nombreux problèmes observés lors de la fabrication ou de la mise en oeuvre sont liés à une maîtrise imparfaite de la viscosité , ce qui nous a conduit à étudier les phénomènes qui régissent le comportement rhéologique de ces émulsions .

Un grand nombre de paramètres, qu'ils soient liés à la formulation ou bien à la fabrication, ont une incidence directe sur la viscosité et la rhéologie des émulsions en général et des émulsions de bitumes en particulier (1).

On peut citer :

- la nature du tensio actif (type général alkylamine)
- le grade et la provenance du bitume
- additifs (polymères, épaississants, fibres ...)
- les dosages en tensio actif et en bitume
- la granulométrie

Ce dernier est entièrement dépendant des autres, mais peut être ajusté par des conditions de fabrications particulières.

Il a été choisi tout d'abord de conserver une formulation constante (tensio actif et bitume identiques) et de faire varier le taux cisaillement lors de la fabrication afin de modifier uniquement la taille des particules. Nous nous sommes intéressé alors à l'effet du taux de bitume sur l'influence de la granulométrie d'une émulsion sur son comportement rhéologique, puis dans un deuxième temps nous avons cherché l'explication structurelle, par une modélisation, des phénomènes observés expérimentalement.

Nous avons ensuite choisi de juger de l'influence de la nature chimique de l'émulsifiant , en conservant les autres paramètres constants (nature et teneur bitume , cisaillement à la fabrication) *Cette partie sera explicitée lors de l'exposition poster .*

I Etude expérimentale

I-1 Fabrication

Les émulsions de bitumes étudiées ici sont fabriquées à l'aide d'un homogénéiseur de laboratoire (moulin colloïdal) dans lequel le bitume est injecté à une température de 130-140°C et la phase aqueuse composé du tensio actif et d'acide chlorhydrique est ajouté à environ 45°C.

Ces émulsions se séparent en deux groupes, suivant leur teneur en eau, avec des taux de cisaillement (en % de la vitesse maximum) différents lors de leur fabrication. Tous les autres paramètres étants identiques :

	E-83	E-84	E-85		E-163	E-164	E-183
	69 %				65 %		
taux de cisaillement	30 32300 s-1	60 54900 s-1	100 76900 s-1		30	60	100
formulation en g/kg	ME 2 /				HCl 2		
H2O	qsp 310 g				qsp 350 g		
BITUME	identique				(180 / 220)		

I-2 Caractérisation

Les émulsions obtenues sont caractérisées par des essais de laboratoire, spécifiques à la profession (Norme Française), dont les résultats sont rassemblés ci-dessous.

	E-83	E-84	E-85		E-163	E-164	E-183
ATOMIX	30	60	100		30	60	100
teneur en eau (%)	30,4	30	30,2		35,3	35,5	34,9
refus 630 μ (%)	0,01	0	0		0,03	0,01	0,01
refus 160 μ (%)	0,15	0,01	0		1,3	0,02	0
pH	2,12	2,12	2,14		2,11	2,15	2,18
granulométrie							
Dia moyen (μ)	25,13	12,53	7,71		20,55	9,35	5,98
D84/D16 (%)	5,29	4,88	5,35		6,66	6,63	5,51
surface spé (m ² /kg)	508,3	1070,4	1720,5		651,7	1518,6	2098,5

Les teneurs en eau (NFT 66-023), déterminées par entraînement au toluène, doivent être les plus proches possible pour limiter l'influence de cette caractéristique sur la viscosité.

Les refus au tamis de 630 μ et 160 μ (NF T 66-018) donnent une première idée de la « finesse » des émulsions obtenues.

Les granulométries sont réalisées à l'aide d'un granulomètre laser à diffraction de la lumière. Elles permettent de voir l'influence du cisaillement lors de la fabrication sur les distributions granulométriques.

I-3 Rhéologie

Matériel

Les mesures rhéologiques sont réalisées à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée, CARRI-MED CSL 100, avec une géométrie de mesure de type cylindres coaxiaux, à 20°C.

Protocoles opératoires

Les protocoles utilisés pour ces essais ont été mis au point et décrit lors d'une étude précédente (2), (3).

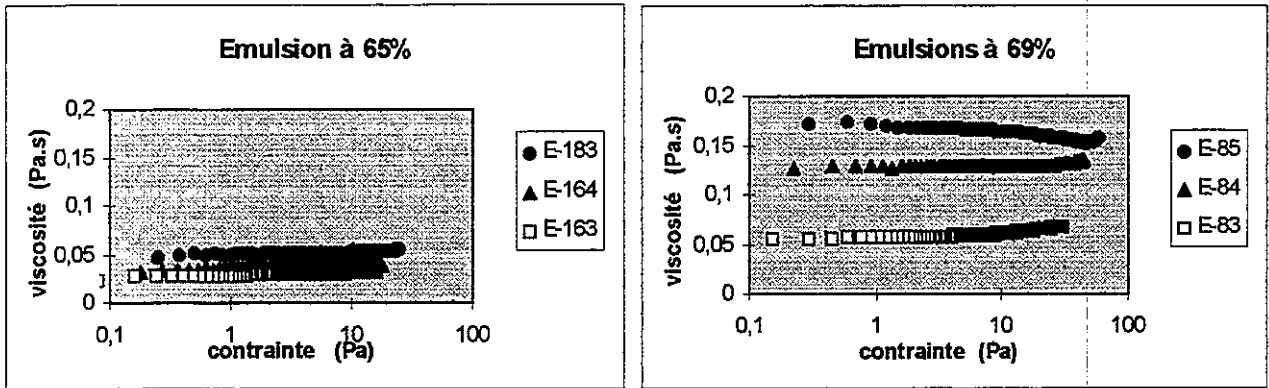
On étudie les deux groupes d'émulsions de deux manières différentes. D'une part par un chaînage de 7 montée (10 min)/ descente (10min) à une contrainte maximale choisie de façon que le cisaillement maximum engendré soit d'environ 400 s-1. Ce protocole visant à atteindre l'état stationnaire se caractérise par l'absence d'hystérésis pour le dernier rhéogramme.

D'autre part, des mesures sous palier de contrainte permettent de confirmer l'obtention de l'état stationnaire par superposition des points obtenus sur le dernier rhéogramme du chaînage.

Résultats

Viscosités

L'analyse de la dernière courbe, en diminution de contrainte, des chaînages de 7 mesures, permet d'étudier l'influence de la taille des particules sur la viscosité des émulsions pour les deux teneurs en bitume, 65 et 69%.



figures I-3 / 1 et 2: courbe de viscosité / taille des particules (dernière courbe descente)

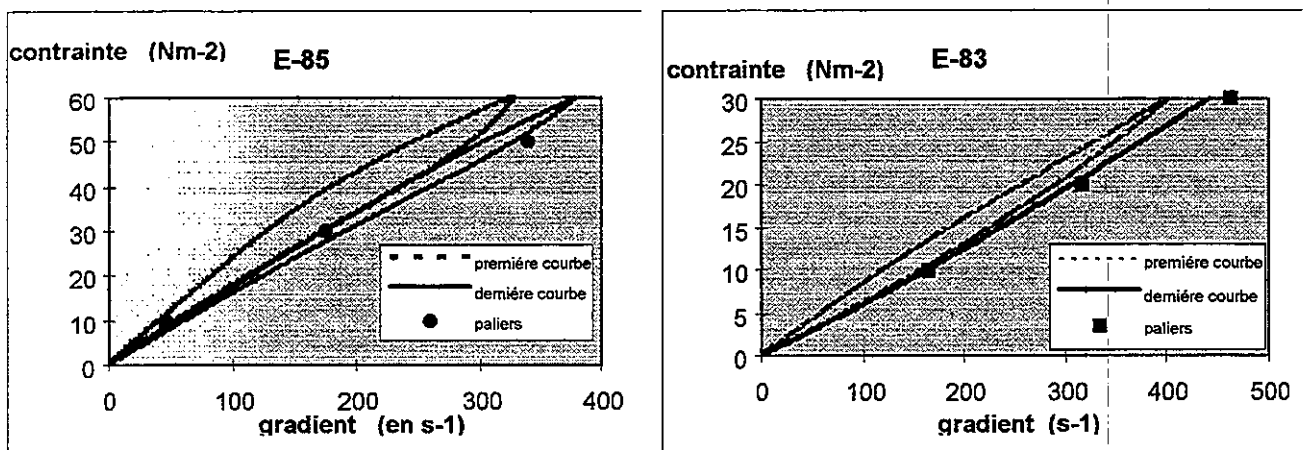
L'émulsion la plus fine est, à 69 comme à 65%, la plus visqueuse. Cette hiérarchie est bien plus marquée pour les émulsions à 69%. En effet la même variation de granulométrie (augmentation du diamètre moyen et de la surface spécifique) provoque une augmentation de la viscosité bien plus importante pour les émulsions les plus concentrées : coefficient d'environ 3 entre l'émulsion la plus visqueuse et la moins visqueuse.

Les viscosités des émulsions à 65% sont bien plus proches les unes des autres. La teneur en eau a alors une grande importance dans la hiérarchie des viscosités en fonction de la distribution granulométrique.

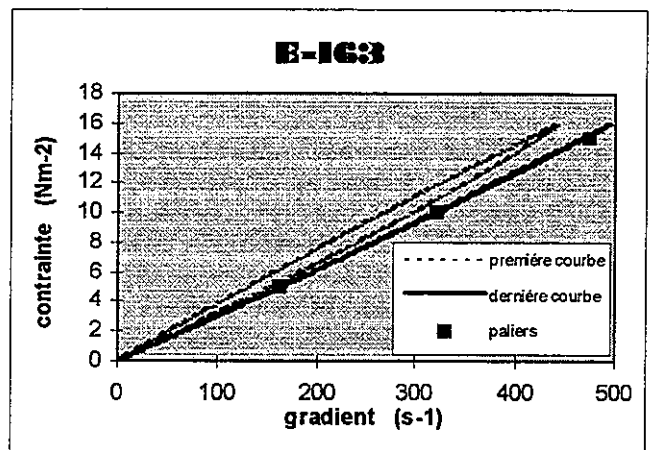
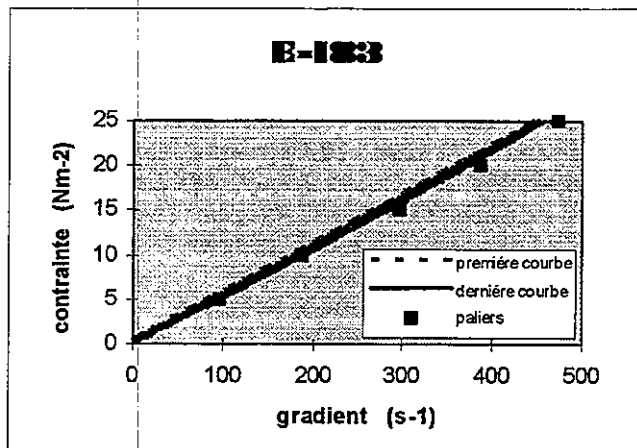
Comportement rhéologique

L'hypothèse selon laquelle la dernière courbe du chaînage et les points obtenus en palier de contrainte se superposent confirmant ainsi l'obtention de l'état stationnaire, n'est pas toujours vérifiée. En effet, à 69 %, lors du dernier cycle, et notamment pour les émulsions les plus fines, la courbe montée obtenue ne se superpose pas au points des paliers de contrainte. De plus le dernier rhéogramme présente une hystérésis non négligeable.

Pour les émulsions à 65%, il y a par contre superposition parfaite entre la dernière courbe de chaînage et les points en palier de contrainte.



figures I-3 / 3 et 4 : rhéogrammes émulsions à 69%



figures I-3 / 5 et 6 : rhéogrammes émulsions à 65%

Restructuration sous cisaillement

Pour la plupart des échantillons, on observe, sur les courbes de viscosité en fonction du temps (mesure en palier de contrainte), une diminution de la viscosité jusqu'à une valeur minimale suivie d'une légère augmentation au dessus d'un certain seuil de contrainte critique. Cette évolution de la viscosité que l'on explique par une restructuration sous cisaillement se remarque aussi sur les rhéogrammes, notamment pour les derniers cycles de mesure en chaînage, par un rhéoépaississement final.

Cette hypothèse de restructuration sous cisaillement, phénomène déjà observé sur d'autres systèmes (2-3-4), donne lieu à une interprétation des données expérimentale par un modèle.

II Modélisation

II-1 description du modèle

Elle est donnée par ailleurs de façon plus détaillée (5, 6). On en retiendra les points suivants. On admet que les gouttes de bitumes se comportent comme des sphères dures indéformables.

La viscosité d'une dispersion est donnée par:

$$\eta_r = (1 - \phi_{\text{eff}} / \phi_M)^{-2} \quad [1]$$

ϕ_M représente la fraction d'empilement maximale du système.

ϕ_{eff} représente la fraction volumique effective.

Le modèle revient à prendre en considération les phénomènes suivants. Les gouttes peuvent s'agréger et se désagréger en fonction de la contrainte de cisaillement. La variation de ϕ_{eff} explique alors l'évolution de la viscosité.

Lorsque les gouttes s'agrégent pour former des grappes, la fraction volumique effective, ϕ_{eff} , devient supérieure à la fraction volumique réelle, ϕ , car une partie de la phase aqueuse de l'émulsion est piégée dans le volume hydrodynamique de l'agrégat.

$$\phi_{\text{eff}} = (1 + (\phi^{-1} - 1)S(\tau))\phi \quad [2]$$

$S(\tau)$ représente la fraction de gouttes engagées dans des grappes pour une valeur de contrainte τ .

Ces grappes sont alors caractérisées par une compacité, ϕ , et une valeur caractéristique de la contrainte, τ_A , qui conditionne l'agrégation. L'équation cinétique qui décrit ce phénomène est obtenue en appliquant la théorie de Smoluchowski.

$$\kappa_A = \kappa_{A0} [1 + (\tau / \tau_A)^q] S(\tau) \quad [3]$$

L'application de la contrainte de cisaillement τ , force les gouttes à entrer en contact entre elles ou avec des grappes. Dans la mesure où les courbes expérimentales ne nous ont permis d'observer que le phénomène d'agrégation sous cisaillement nous avons considéré que la probabilité de collage, $\mathcal{S}(\tau)$, était égale à 1, et que le domaine où la probabilité de collage décroît avec la contrainte n'était pas atteint. q est un exposant qui décrit la dépendance entre la contrainte et l'agrégation. Il n'a pas encore reçu d'explication physique. Plus la valeur de τ_A est importante et plus l'interaction répulsive entre les gouttes est élevée.

Pour les valeurs infini et nul de la contrainte, le système est caractérisé par une fraction d'empilement maximum, ϕ_{Mi} et ϕ_{Mo} .

II-2 Ajustement du modèle

La modélisation est réalisée sur les courbes descente, obtenues lors des 7 cycles du chaînage, pour les émulsions à 65%. En effet, d'une part ces courbes descente partent d'un même état d'équilibre et se superposent dès le deuxième cycle et d'autre part il nous faut tenir compte des phénomènes d'inertie dus au système de mesure, importants sur les courbes montée.

Les ajustements, pour les trois distributions granulométriques, sont du type non linéaire aux moindres carrés.

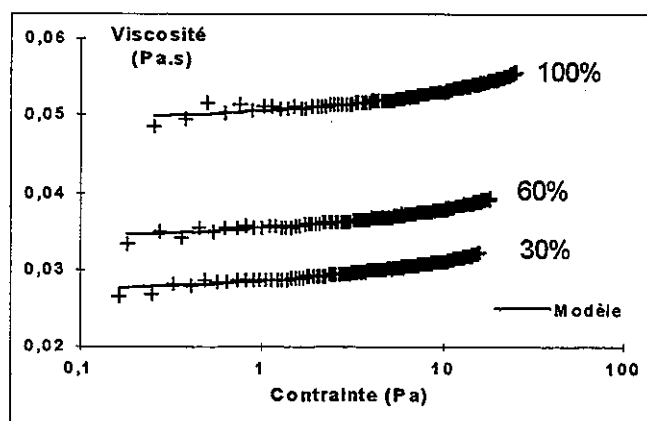


figure II-2 / 1 : ajustement du modèle sur dernière courbe descente (émulsions à 65%)

Ces ajustements sur les valeurs expérimentales permettent d'étudier les variations des paramètres du modèle en fonction du cisaillement à la fabrication et donc de la taille des particules.

En particulier :

- * L'augmentation de la compacité, ϕ , des agrégats avec la finesse des particules témoigne d'un meilleur arrangement interne.

- * La contrainte d'agrégation augmente avec le cisaillement à la fabrication. Plus l'émulsion est fine plus, du fait de l'importance des interactions répulsives, la contrainte critique, τ_A , à atteindre est élevée pour provoquer l'agrégation des particules.

- * Les fractions d'empilement maximums, à contrainte nul et contrainte infini, diminuent lorsque la vitesse de cisaillement à la fabrication augmente, du fait d'une moins grande possibilité d'organisation des gouttelettes de bitume.

*On peut penser que la distribution des tailles de grappes diminue avec le resserrement de la granulométrie des gouttes élémentaires d'où une augmentation de la viscosité

III Conclusions

Cette étude a permis d'évaluer l'influence de la teneur en bitume sur l'évolution du comportement rhéologique des émulsion sous l'effet de la variation de la distribution granulométrique.

On a vu que quelle que soit la teneur en bitume (65 ou 69%), plus l'émulsion est fine plus elle est visqueuse. De plus, pour une même teneur en bitume théorique, une légère variation de la teneur en eau a un effet de plus en plus faible sur la viscosité des émulsions lorsque la concentration en bitume augmente.

Dans le cas des émulsions à 65%, l'état stationnaire est atteint, et la modélisation permet d'expliquer, en considérant la formation d'agrégats et leur destructuration ainsi que la variation des fractions d'empilement maximum en fonction de la taille des particules, l'évolution de la viscosité de ces systèmes sous cisaillement.

Certaines courbes obtenues pour les émulsions plus concentrées présentent des hystérèses, la modélisation devra alors tenir compte de la dépendance par rapport au temps des paramètres du modèle, notamment les constantes caractéristiques d'agrégation et de désagrégation.

IV Littérature citée

- 1 : P.CHAVEROT, P CHENEVIÈRE : 4 paramètres clés pour la maîtrise de la viscosité des émulsions de bitume - CME PARIS 1993.
- 2 : Y.MAURICE, I.TALBI, D.QUEMADA, P.FLAUD, J.E.POIRIER : Etude des caractéristiques rhéologiques des émulsions de bitume - Cahiers de rhéologie, XV, 1994.
- 3 : H.A. BARNES : Shear thickening (« dilatancy ») in suspensions of nonaggregating solid particles in newtonian liquids - Journal of rheology, 33(2)., 329-366 (1989).
- 4 : I.TALBI : Comportement rhéologique des suspensions colloïdale concentrées monodispersées et polydispersées - Thèse - université PARIS VII : 1993.
- 5 : J.E. POIRIER, I. TALBI-BOUCENNA, D.QUEMADA et Y.MAURICE : Rhéologie des émulsions de bitume : modélisation - CME BORDEAUX 1997.
- 6 : D.QUEMADA : Modélisation structurelle du comportement rhéoépaississant des fluides complexes. Application aux dispersions colloïdales - Cahiers de rhéologie XVI, 1995.

PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SYSTEMES MELASSE/CHAUX/EAU ET SACCHAROSE/CHAUX/EAU

N. Pannetier ¹, J. François ¹, J.-P. Habas ², J. Peyrelasse ²

¹ LRMP - UPPA -Hélioparc, 2 avenue du Président Angot, 64000 Pau

² LPMI - Université de Pau -avenue de l'université, 64000 Pau

Résumé : L'étude rhéologique des mélanges mélasse/chaux/eau montre que ces systèmes se comportent comme des matériaux viscoélastiques. La mélasse contenant une quantité importante de saccharose, nous avons alors comparé le système mélasse/chaux/eau à un système modèle saccharose/chaux/eau. Ce dernier donne aussi des pâtes homogènes viscoélastiques. Les propriétés rhéologiques de ce mélange sont attribuées à la complexation des ions calcium avec les molécules de saccharose conduisant à la formation d'un type de polymères enchevêtrés. L'évolution de la viscosité complexe avec le temps peut être ajustée par une loi logarithmique empirique. A l'équilibre, l'allure générale des courbes obtenues par analyse spectromécanique est comparable à celle des matériaux viscoélastiques classiques. Les modules de perte G'' et de conservation G' varient avec la fréquence en suivant une loi de puissance. Dans le cas du module G'' , l'exposant est égale à 1 comme pour les liquides viscoélastiques classiques, mais pour le module G' , l'exposant est inférieur à 2. Cet écart au comportement classique peut s'expliquer par la présence de particules de chaux en excès dans le milieu.

Abstract: The rheological study of the blends Molasse/lime/water shows that these systems behave as viscoelastic materials. Molasse contains a large amount of sucrose, also we compared the mixture molasse/lime with a model system of sucrose/lime/water. This last system leads to viscoelastic homogeneous pastes too. The rheological properties of this blend are attributed to the complexation of calcium ions by the sucrose molecules and to the formation of kind of entanglement polymer. The variation with time of the complex viscosity can be adjusted with a simple logarithmic empirical law. At equilibrium, the general features of the spectromechanical analysis curves look like those of classical viscoelastic materials. The variation of the loss modulus G'' and the storage modulus G' with frequency verifies power laws. Nevertheless, while the frequency dependence of G'' is 1, the exponent of the variation of G' versus frequency is significantly lower than 2. This discard from classical behaviour can be explained by the presence of lime particles in excess into the blends.

I INTRODUCTION

Le mélange de mélasse et de chaux conduit à la formation de pâtes homogènes qui, en séchant se transforment en solides plus ou moins friables. Cette propriété est utilisée dans les procédés d'agglomération de poussières métalliques produites par l'industrie métallurgique [1]. La nature des interactions entre les constituants de la mélasse et les ions calcium est très mal connue et les propriétés rhéologiques des systèmes mélasse/chaux n'ont pas été étudiées jusqu'à ce jour. Afin de comprendre la nature des propriétés liantes du système mélasse/chaux nous avons effectué plusieurs séries de mesures rhéologiques, d'une part, sur des mélanges mélasse/chaux dont la composition est complexe et d'autre part, sur le système saccharose/chaux/eau considéré comme modèle. Nous présentons pour chacun une étude cinétique de l'évolution des modules G' et G'' en fonction du temps et des analyses spectromécaniques à l'équilibre.

II PARTIE EXPERIMENTALE

→ **Système expérimental** : la mélasse, coproduit de l'industrie sucrière, est composée d'environ 25 % d'eau, de 65% de matière organique dont 50 % de saccharose et de 4 % de polysaccharides, et de 10 % de matières minérales. La mélasse a été fournie par la société Croiset and Haentjius. La chaux ou hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$, sous forme de poudre et le saccharose $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ sont des produits commerciaux.

→ **Mesures rhéologiques** : les mesures rhéologiques des systèmes ont été effectuées en mode dynamique à l'aide d'un rhéomètre Rheometric RDA II, avec une géométrie plan-plan modifiée où une cuvette est substituée au plateau inférieur. L'étude cinétique a été réalisée à une fréquence constante de 1 rad s^{-1} . Les analyses spectromécaniques ont été menées dans un domaine de fréquence allant de 0.01 à 100 rad s^{-1} .

1 - Etude du mélange mélasse/chaux/eau : (M/C/E)

Cette partie a été consacrée à l'étude de l'influence du taux d'humidité des mélanges M/C/E sur la cinétique de prise et les propriétés viscoélastiques du liant. Les systèmes étudiés sont constitués d'un rapport constant mélasse/chaux égal à 2 et d'une quantité d'eau variant entre 16 et 25 % en masse (tableau 1).

1.1 - Etude cinétique. Figures 1 et 2

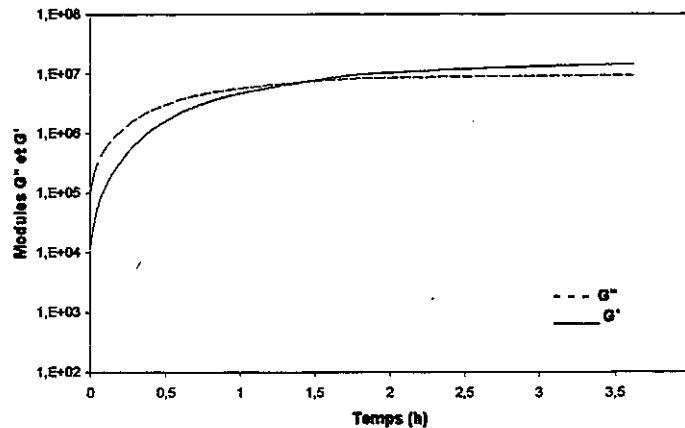


Fig 1 : cinétique rhéologique du mélange M/C/E : 55/27,5/17,5 (% en masse)
pulsation de cisaillement 1 rad s^{-1}

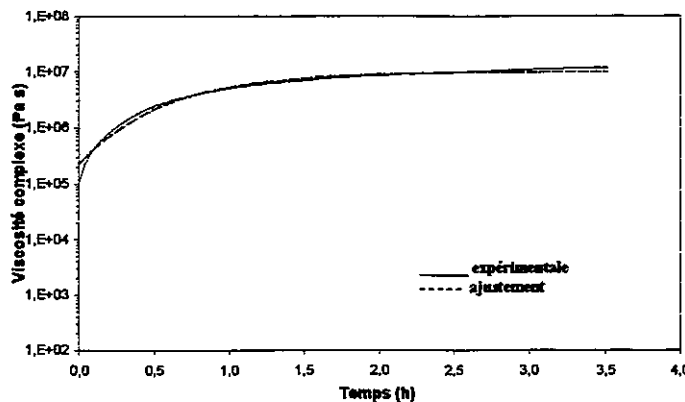


Fig 2 : Variation expérimentale et ajustement de la viscosité complexe du mélange M/C/E

Lors des analyses cinétiques, quelle que soit la concentration en eau, les deux modules augmentent très nettement avec le temps. Les mélanges contenant plus de 20 % d'eau révèlent un caractère visqueux prépondérant. Ce sont des pâtes de viscosité élevée. Quand la concentration en eau est inférieure à 18%, le module G' augmente plus rapidement que le module G'' et G' devient supérieur à G'' au bout d'un certain temps de réaction. Le caractère élastique du mélange est de plus en plus important alors que le module G'' reste constant. Lorsque la concentration en eau diminue, les mélanges tendent vers le comportement d'un solide élastique plus rapidement.

Les courbes décrivant la viscosité complexe en fonction du temps ont pu être ajustées par une loi logarithmique empirique (1) du type :

$$\log |\eta^*| = \log \frac{\eta_\infty}{\eta_0} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) + \log \eta_0 \quad (1)$$

Cette relation permet de calculer le logarithme de la viscosité initiale η_0 , celui de la viscosité finale η_∞ et une constante de temps τ caractéristique du temps de prise du système. L'ajustement est satisfaisant bien qu'il surestime quelque peu la viscosité initiale (figure 2, tableau 1).

Tableau 1

Composition en masse Mélasse/chaux/eau	Log η_0	Log η_∞	τ en seconde
55,83/27,91/16,25	5,36	6,99	2023
55/27,5/17,5	5,46	7,19	1981
53,3/26,6/20	4,86	5,9	1642
52/26/22	4	6,13	2006
50,83/25,41/23,75	3,36	5,23	2187
50/25/25	3,07	4,63	3240
49/23,5/27,5	2,8	4,67	6494

Une augmentation de 10 % du taux d'humidité dans le mélange entraîne la diminution des viscosités initiale et finale respectivement d'un facteur de 350 et 200 alors que la constante de temps augmente d'un facteur 3.

1.2 - Analyses spectromécaniques. Figure 3

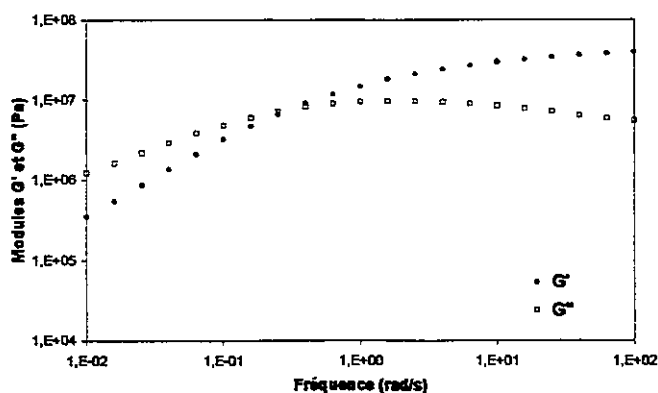


Fig 3 : analyse spectromécanique du mélange M/C/E: 55/27.5/17.5 (% en masse)

A l'équilibre, pour plus de 24 % d'eau, les mélanges présentent une zone d'écoulement sur toute la largeur de la gamme de pulsation.

En dessous de cette concentration, les modules G' et G'' se croisent vers les hautes fréquences et le point de croisement se déplace vers les basses fréquences lorsque la concentration en eau diminue. Les courbes spectromécaniques présentent alors deux zones, une zone d'écoulement (vers les basses fréquences) et une zone correspondant au plateau caoutchoutique (figure 3). Pour toutes les concentrations étudiées, notre système est une pâte viscoélastique dont le caractère élastique augmente lorsque la concentration en eau diminue.

L'existence d'un plateau caoutchoutique et d'une zone d'écoulement montre que le mélange M/C/E se caractérise par des propriétés viscoélastiques proches de celles de solutions très concentrées de polymère.

Toutefois, les variations des modules G' et G'' en fonction de la fréquence dans la zone terminale ne suivent pas les lois classiques des polymères pour lesquelles G'' et G' varient respectivement comme ω^1 et ω^2 .

La pente de la droite de $\log G'' = f(\log \omega)$ est bien inférieure à 1 (comprise entre 0,6 et 0,8) alors que $\log G'$ en fonction de $\log \omega$ n'est pas linéaire. Ceci suggère l'existence de plusieurs temps de relaxation.

De plus les modules G' et G'' sont relativement élevés. La mélasse contenant du saccharose et des polysaccharides, le comportement décrit pourrait être attribué à des interactions de ces composés avec les ions calcium issus de la dissolution de la chaux. Afin d'évaluer leur rôle, les mélanges saccharose/chaux/eau ont été étudiés dans des domaines de composition proches des systèmes mélasse/chaux/eau.

2 - Etude du mélange saccharose / chaux / eau : (S/C/E)

Le tableau 2 donne les compositions des différents mélanges saccharose / chaux / eau étudiés. Cette partie a été consacrée à l'étude de l'influence du taux d'humidité ainsi que du taux de chaux sur les propriétés viscoélastiques du système modèle. Nous avons fait varier :

- soit le rapport [saccharose]/ [chaux] en gardant le rapport [saccharose]/ [eau] constant,
- soit le rapport [saccharose]/ [eau] en gardant le rapport [saccharose]/ [chaux] constant.

2.1 - Etude cinétique. Figures 4 et 5

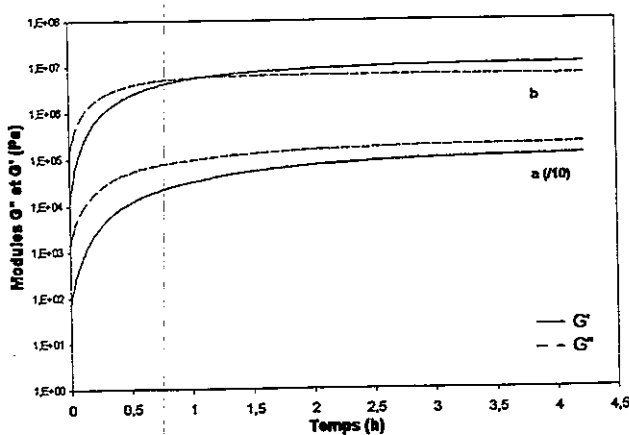


Fig 4: cinétique du mélange S/C/E : (a) 1/4/18,5; (b) 1/4/17 (en mole); Fréquence de travail 1 rad/s

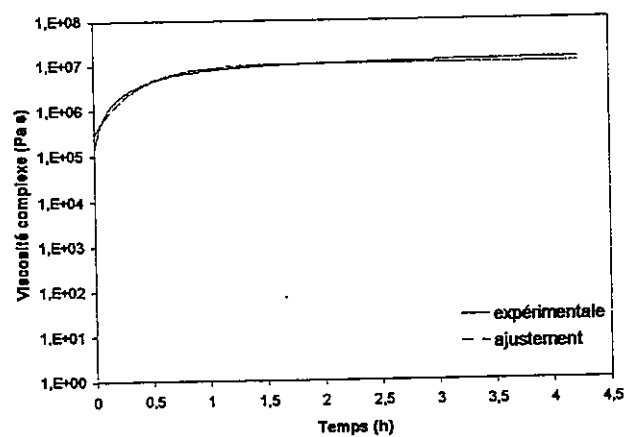


Fig 5 : variation expérimentale et ajustement de la viscosité complexe du mélange S/C/E : 1/4/18,5 (en mole)

Nous obtenons pour ce système modèle le même profil de courbe que pour le système mélasse/chaux/eau. Nous avons appliqué la même loi d'ajustement logarithmique (1), figure 5. Les paramètres cinétiques sont récapitulés dans le tableau 2.

Influence du taux d'humidité : les modules G' et G'' augmentent fortement avec le temps (facteur de 102 à 103). Le niveau du module élastique est d'autant plus élevé que la quantité d'eau diminue. En reliant la viscosité initiale et finale au nombre de moles d'eau, nous obtenons une loi de puissance du type (2). Ce résultat montre l'influence primordiale de la quantité d'eau sur les propriétés viscoélastiques des systèmes.

$$\eta_0 \text{ and } \eta_\infty \propto N_w^{-20} \quad (2)$$

Influence du taux de chaux : lorsque le rapport [saccharose]/ [chaux] passe de 3 à 6,5, η_∞ augmente d'un facteur de 3 alors que η_0 est multiplié par 30 et τ est divisé par 2.

Une étude préalable par IRTF et de diffraction des RX a montré la formation d'un complexe saccharose /chaux de stœchiométrie molaire 2/1.

Tous les échantillons de cette série ont une stœchiométrie supérieure et présentent donc un excès de moles en chaux sous forme de particules solides, ce qui explique la faible variation de la viscosité finale.

Cependant l'accroissement du nombre de moles de chaux entraîne l'accélération de la vitesse de réaction. Ceci est probablement dû à l'augmentation de la concentration des mélanges.

Tableau 2

série	Composition molaire Sucre/chaux/eau	Composition en masse Sucre/chaux/eau	Log η_0 (Pa s)	Log η_∞ (Pa s)	τ (s)	C g/ml	GN 10^6 Pa	Wc Pa
1	1 / 3 / 20	37 / 24 / 39	2,60	5,1	1510	/	2	/
	1 / 3,5 / 20	35,6 / 27 / 37,4	3,16	5,42	1360	/	2,05	/
	1 / 4 / 20	34,3 / 29,7 / 36	2,92	5,15	1290	/	2,25	/
	1 / 5 / 20	31,9 / 34,5 / 33,5	3,44	5,56	820	/	1,92	/
	1 / 6 / 20	29,8 / 38,7 / 31,5	3,4	5,35	1140	/	/	/
	1 / 6,5 / 20	29 / 40,6 / 30,4	4,08	5,58	940	/	2,38	/
2	1 / 4 / 17	36,2 / 31,3 / 32,5	5,48	7,02	1270	0,735	22	0,2
	1 / 4 / 18,5	35,2 / 30,5 / 34,3	4,57	6,24	1660	0,712	12	3,5
	1 / 4 / 20	34,3 / 29,7 / 36	4,40	6,19	1820	0,691	10	7
	1 / 4 / 22,5	32,8 / 28,4 / 38,7	2,90	4,67	1420	/	/	/
	1 / 4 / 25	31,4 / 27,2 / 41,4	2,36	3,65	1980	/	/	/
3	1 / 3,3 / 16,78	38,5 / 27,5 / 34	5,49	7,14	1200	0,738	21	0,15
	1 / 3,35 / 17,4	37,8 / 27,5 / 34,7	5,16	6,87	1650	0,728	22	0,7
	1 / 3,55 / 19,5	35,8 / 27,5 / 36,7	3,83	5,47	1960	0,698	8	30

2.2 - Analyses spectromécaniques

Les modules au plateau (G_N), les modules aux croisements de G' et G'' (G_c) et les fréquences caractéristiques (ω_c) correspondantes sont répertoriés dans le tableau 2.

Influence du taux de chaux : ω_c est indépendante du nombre de moles de chaux. Dans la zone d'écoulement, les modules G'' et G' vérifient la loi de puissance (3).

$$G' \propto \omega^n \quad \text{et} \quad G'' \propto \omega^p \quad (3)$$

L'exposant p obtenu pour G'' est égal à 1, résultat observé pour la plupart des matériaux viscoélastiques classiques [2]. En revanche l'exposant n est bien inférieur à 2, puisque sa valeur est comprise entre 1,3 et 1,5.

Dans certaines analyses, nous observons l'amorce d'un plateau à très faible fréquence.

Ce dernier est souvent décrit pour des mélanges de polymères contenant des particules solides [3]. La présence d'un excès de particules de chaux au sein de nos mélanges peut donc expliquer cette divergence de linéarité aux basses fréquences.

Influence du taux d'humidité : la fréquence caractéristique augmente fortement avec la quantité d'eau alors que G_N diminue. L'échantillon tend vers un comportement élastique lorsque la concentration en eau diminue.

En reliant G_N et ω_c avec la concentration C totale de matière sèche (saccharose + chaux), nous obtenons les lois de puissance suivante (4)

$$G_N \propto C^{-6} \quad \text{et} \quad \omega_c \propto C^{28} \quad (4)$$

III CONCLUSION ET DISCUSSION

La littérature donne des informations sur des complexes formés par des interactions entre plusieurs types de mono et disaccharides non usuels avec des ions multivalents dont le calcium [4 - 5]. D'après Angial [6], nous pouvons trouver des associations faisant interagir un atome de calcium avec deux sucres différents, entraînant alors la formation d'enchaînement sucre - calcium - sucre. Mais le nombre de moles de calcium par moles de sucre n'est pas strictement défini dans la mesure où il peut varier en fonction de la concentration de sucre utilisée. La stoechiométrie de ces complexes est de 1/1 (1 cation calcium par mole de sucre) en solution diluée et 1/2 (1 cation calcium pour 2 moles de sucre) en solution concentré. Ces informations nous fournissent une base de discussion puisque à ce jour, aucune étude n'a été effectuée sur des systèmes aussi concentrés que ceux que nous étudions, c'est à dire des systèmes à l'état de pâte.

Une étude de la nature chimique du complexe par IRTF et par diffraction de Rayon X, nous a permis de proposer un modèle d'un complexe du saccharose lié au calcium par des liaisons de coordinences et de déterminer la stoechiométrie du complexe saccharose/chaux/eau formé, à savoir 2/1 ou 2 moles de chaux réagissent avec 1 mole de sucre dans une quantité minimale d'eau. A l'état de pâte nous pensons former des polymères plus ou moins enchevêtrés. Cette description nous paraît adaptée pour expliquer les comportements rhéologiques des systèmes mélasse/chaux/eau et saccharose/chaux/eau. Nous retrouvons dans les mesures rhéologiques des mélanges les propriétés mécaniques des polymères en solutions concentrées. Les valeurs élevées des modules au plateau caoutchoutique semblent indiquer de faibles valeurs de masse entre enchevêtrement. Par ailleurs, la faible pente de G' et G'' avec ω peut s'expliquer en terme de multiples temps de relaxation. En outre la présence de chaux en excès peut également être invoquée pour expliquer l'amorce d'un plateau aux basses fréquences [3].

D'autre part nous avons observé des modules plus élevés ainsi qu'un caractère élastique plus important dans les mesures rhéologiques des mélanges mélasse/chaux/eau. Cette différence de comportement peut s'expliquer par la présence de polysaccharides et d'éthanol dans la mélasse. L'ajout de ces deux constituants dans le système saccharose/chaux/eau améliore ses propriétés viscoélastiques qui se rapprochent par là même de celles du système mélasse/chaux/eau. Par cette étude nous avons montré que la prise du liant est due à une interaction prépondérante entre le saccharose et la chaux et par d'autres interactions comme celles des pectines (polysaccharides de la mélasse) avec les cations calcium bien connues dans la littérature. Des mesures sont actuellement en cours pour tenter de relier de manière quantitative les interactions chimiques entre le saccharose et la chaux et les comportements rhéologiques observés.

REFERENCES :

- 1 - Billcliffe, Graham, Osborn L.Leslie, (1978) "Fuel Briquette". Patent GB n°2181449a.
- 2 - Ferry J.D. (1980) "Viscoelastic properties of Polymers" Third edition Wiley J. & sons New York.
- 3 - Bousmina M., Muller R, (1992) "Rheological properties in the melt and morphology of impact PMMA" in "Theoretical and Applied Rheology ", Mondenaers P., Keunings R. Eds.p.324-326.
- 4 - Craig, D.C. Stephenson, N.C. Stevens J.D; (1972) "An X-ray crystallographic study of β -D mannofuranose -Ca Cl₂-4 H₂O" Carbohydr. Res.; 22; p 494-95.
- 5 - Ollis J., James V.J., Angyal S.J, Projer P.M; (1978) "An X-ray crystallographic study of α , ω allopypyranosyl, α , ω allopypyrranoide - CaCl₂ . 5 H₂O (A pentadentate complex" Carbohydr. Res.; 60 p 219-22L.
- 6 - Angyal S.J. Aust. J.; (1972) Chem. 25; p 1957-1966.

Remerciements

Ce travail a bénéficié d'un support financier du Centre de Pyrolyse de Marienau. Nous remercions Monsieur M. Bendif pour les discussions fructueuses.

RHEOLOGICAL CHARACTERIZATION OF ASPHALT BITUMENS MODIFIED WITH REACTIVE POLYURETHANES

T. BARBOSA, E. BAPTISTA, J. BORDADO, A.C. DIOGO
Instituto Superior Técnico, Dep. Materials Eng. and unit ICTPOL,
Av. Rovisco Pais, P-1096 Lisboa Codex, Portugal

RESUMÉ

Nous présentons une étude comparatif sur l'effet d'un nouveau type de modification des bitumes, par utilisation de polyuréthanes réactifs, sur les propriétés rhéologiques de ces matériaux. Ces polyuréthanes réactifs sont solubles dans la phase malténique et, d'autre part, réagissent chimiquement avec les domaines d'asphaltène. Deux types de modificateurs ont été envisagés: un polyuréthane rigide, dérivé du MDI, et un polyuréthane en étoile, dérivé du TDI, avec des bras flexibles. Les essais rhéologiques choisis ont été la relaxation de contraintes, le cisaillement en régime permanent, et le cisaillement en régime dynamique. Une étude comparatif porté sur le même bitume 60/70 montre que les deux polyurethanes réactifs contribuent pour la stabilisation de la dispersion et aussi une contribution positive pour l'augmentation de l'élasticité du milieu, en particulier sur $G'(\omega)$.

ABSTRACT

We present a comparative study of the influence of a new type of asphalt bitumen modifiers, reactive polyurethane modifiers, in the rheological properties of these materials. Reactive polyurethane modifiers are a new kind of asphalt bitumen modifiers, which are expected to enhance bitumen elasticity both through dissolution into the maltene phase, and by chemical binding to the asphaltene domains. Two modifiers were considered: a MDI-based polyurethane with a rigid chain, and a star TDI-based polyurethane with three flexible arms. The chosen rheological tests were stress relaxation, dynamic shear and steady shear. Comparative testing based on the same 60/70 bitumen shows that both reactive polyurethane systems contribute to the stabilization of the dispersion. A positive contribution to the viscoelastic properties is also quite noticeable, namely on the elastic part of the shear modulus $G'(\omega)$.

1. INTRODUCTION

Asphalt bitumens are mixtures of hydrocarbons with a complex structure [1-7]. Although, for some authors [2,6], a single phase model is enough to account for the main asphalt bitumen properties, it is most generally believed that they are multiphasic systems, better described as a colloidal dispersion in which the components of higher mass, the asphaltenes, are dispersed into the medium constituted by the remaining components, the maltenes [1,3-5,7,10]. Experimental evidence [1,3,4,5,7], in particular from small angle X-ray scattering [4,5], strongly supports the second view.

The performance of asphalt bitumens in asphalt concrete depends on their viscoelastic properties, so a number of different modifiers have been considered in order to improve asphalt concrete performance [7]. As a matter of fact, polymer modified bitumens are intended to prevent the three main causes of poor performance and loss of structural integrity of asphalt pavements (see e.g. [6]): *rutting*, as a consequence from the accumulated plastic deformation due to both high loads and/or high temperature, *fatigue cracking*, caused by repetitive loading due to traffic, and *low temperature fatigue cracking*, due to embrittlement caused by low temperature. For all cases, the main source of the problem comes from the loss of binder elasticity, giving rise to plastic flow or embrittlement in the asphalt mixture, and yielding loss of pavement performance.

The requirements of better asphalt road pavement structures lead, in particular, to the development of improved polymer modified bitumens. Four main categories of polymers are generally considered for use in modified asphalt bitumens [7-9]:

- a) synthetic and natural rubbers (SBR, chloroprene),
- b) crumb rubber,
- c) thermoplastics (mainly polyolefins),
- d) block copolymers (SBS, SB, EVA).

Another way to improve asphalt bitumens, which is considered here, is through reactive modification, in which the polymer modifier reacts chemically with some of the components of the bitumen. The chosen polymer modifiers were reactive polyurethanes, where the polymer chains carry reactive groups at their ends. Reactive polyurethane modifiers are expected to (designed to) dissolve preferentially in the maltene phase, but the reactive groups they carry on their ends shall react preferentially with the asphaltene phase. Therefore, a fifth category of polymer modifiers for asphalt binders will be considered, namely,

- e) reactive-polyurethane based modifiers.

These polymer modifiers are expected to increase substantially bitumen elasticity because two positive contributions are expected: one is the increase of elasticity (and viscosity) of the maltene phase due to the presence of the dissolved polymer chains, and the other is the loss of mobility of the asphaltene stacks due to chemical bonding to the polyurethane chains.

2. EXPERIMENTAL PART

Two reactive polyurethane modifiers were considered. The first one is a multifunctional diphenylmethane diisocyanate (MDI) based polyurethane, of low molecular weight: the average molecular weight is $M_w \sim 380$ and the average functionality is $f = 2.7$. The second one is a toluene diisocyanate (TDI) based polyurethane, which is a three-arm star polymer constituted by flexible arms ($M \sim 2180$ per arm), and provided of reactive groups at the ends of each one of its arms. For the sake of comparison, a polybutadiene modified asphalt bitumen, and a blank bitumen with the same thermal history as the modified ones, were also taken.

The following systems were therefore considered:

1. a normal (fresh) asphalt bitumen with penetration grade 60/70, and an asphaltene content of 21% (w/w) as measured in heptane (hereafter called simply 60/70);
2. the same 60/70 bitumen, modified with polybutadiene (hereafter called PB1.5);
3. the 60/70 bitumen, modified with 1% w/w MDI polymer (hereafter called MDI);

4. the 60/70 bitumen, modified with 3% w/w TDI polymer (hereafter called TDI).

Since modification procedures involve one particular thermal cycle and, by consequence, some thermal ageing of the 60/70 bitumen, this contribution was taken into account by submitting samples of "fresh" 60/70 bitumen to the same thermal cycle as if it they were modified, but without adding any modifier; this procedure allows some crude estimation the "thermal ageing" contribution to bitumen modification. So, the following system was also considered:

5. bitumen 60/70 thermally "modified" (hereafter called 60/70-T)

All experiments were carried out in a RheometricS RMS-800 Mechanical Spectrometer using the parallel plates geometry. The results presented here were obtained at a constant temperature of 50°C. By varying the temperature between 50°C and 90°C no significant qualitative changes are observed; only the expected decrease of the moduli and viscosity. All experiments were carried out in the linear viscoelastic regime.

Figure 1 displays the results of the (linear viscoelastic) shear stress relaxation experiments: the time dependent shear relaxation modulus $G(t)$ (full lines), and the time dependent (shear) viscosity $\eta(t)$ (dotted lines) defined by

$$\eta(t) = \int_0^t G(t).dt \quad (1)$$

It should be noticed that for $t \rightarrow \infty$, one gets $\eta(t) \rightarrow \eta_0$, where η_0 is the zero shear viscosity. Thermal ageing (probably oxidation and loss of the most volatile components) reduces elasticity and contributes to a faster relaxation of $G(t)$. All polymer modifiers contribute to increase the instantaneous modulus $G_0 \equiv G(0)$, and to slow down the stress relaxation process, so "elasticity increases". In the time domain considered, $G(t)$ displays apparent power-law behaviour; the power-law exponent increases in the following order: 60/70 < TDI < PB1.5 < MDI. The same order is observed for the increase of η_0 : TDI \approx < PB1.5 < MDI. Roughly, it is expected that the contribution to elasticity from the loss of mobility of the asphaltene domains, due to reactive bonding, should mainly influence G_0 . On the other hand, the chains dissolved in the maltene phase should increase its viscosity, and will also contribute to restrain the mobility of the asphaltene domains; this contribution should manifest itself as an increase of η_0 .

Figure 2 displays the rate dependence of the shear viscosity $\eta(\dot{\gamma})$ for the same systems at 50°C. The extrapolated values of the zero shear rate viscosity η_0 are consistent with the ones from stress relaxation experiments. The experimental data can be fitted quite reasonably with the Cross equation [11]

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_0}{1 + (k \cdot \dot{\gamma})^n} \quad (2)$$

which is also shown in fig.2 (full curve).

Figs 3 and 4 display the frequency dependence of the real and of the imaginary parts of the complex shear modulus $G(i\omega) = G'(\omega) + i.G''(\omega)$, at 50°C, for the same five systems. One notices, for all modifiers, a stronger increase in the elastic part $G'(\omega)$ of the complex shear modulus, as compared to the one in the dissipative part $G''(\omega)$ (loss modulus). This effect is stronger for MDI. For instance, at 1 rad/s, MDI increases the elastic shear modulus $G'(\omega)$ by a factor of about 20, and the loss modulus $G''(\omega)$ by a factor of about 6.

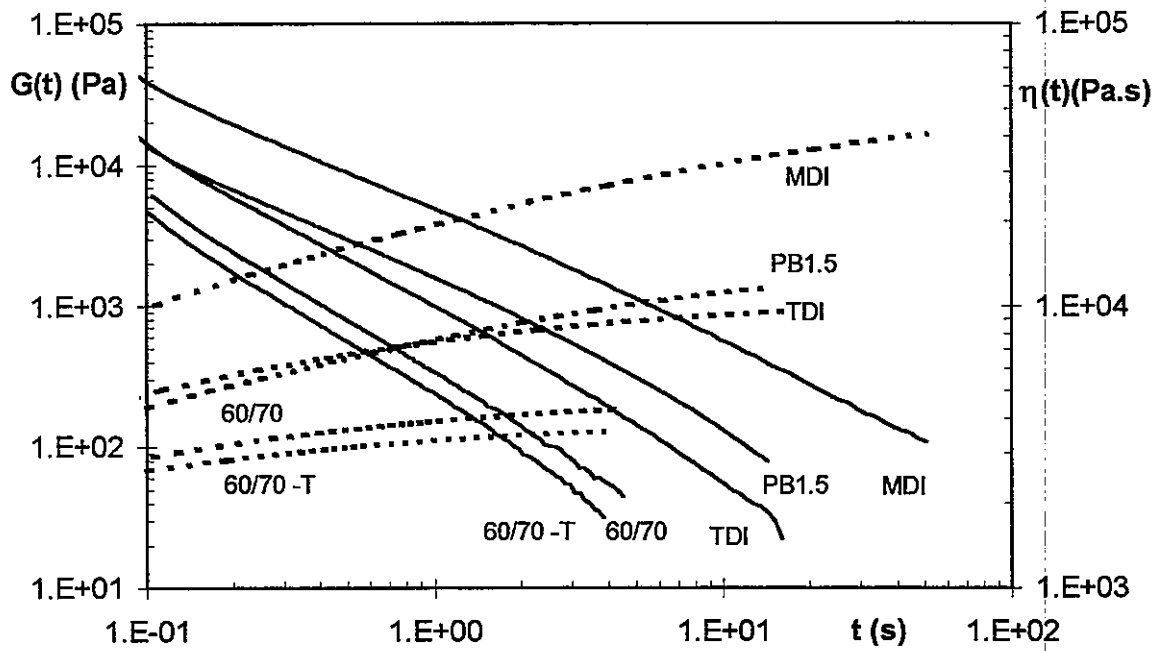


Fig 1. Shear relaxation modulus (full curves) and time-dependent viscosity (dotted) at 50°C for the five asphalt bitumens considered.

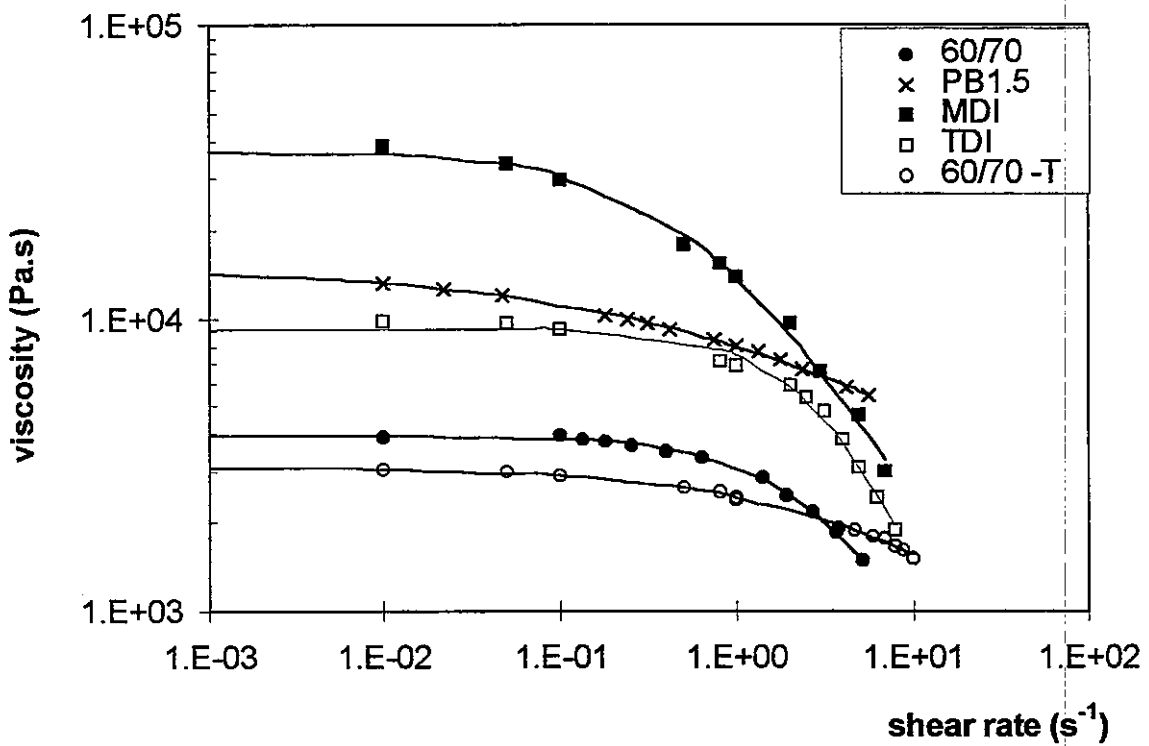


Fig. 2. Rate dependence of the shear viscosity at 50°C for the five asphalt bitumens considered.

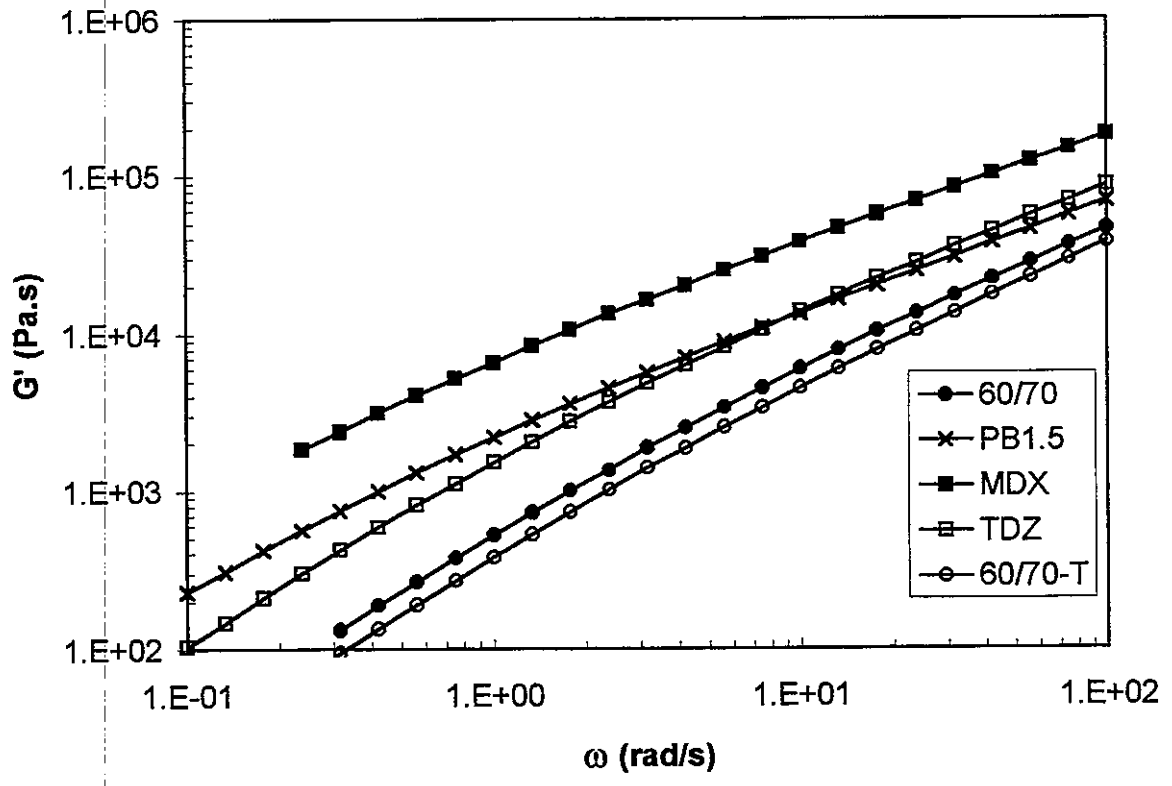


Fig 3. Frequency dependence of $G'(\omega)$ at 50°C for the five asphalt bitumens considered

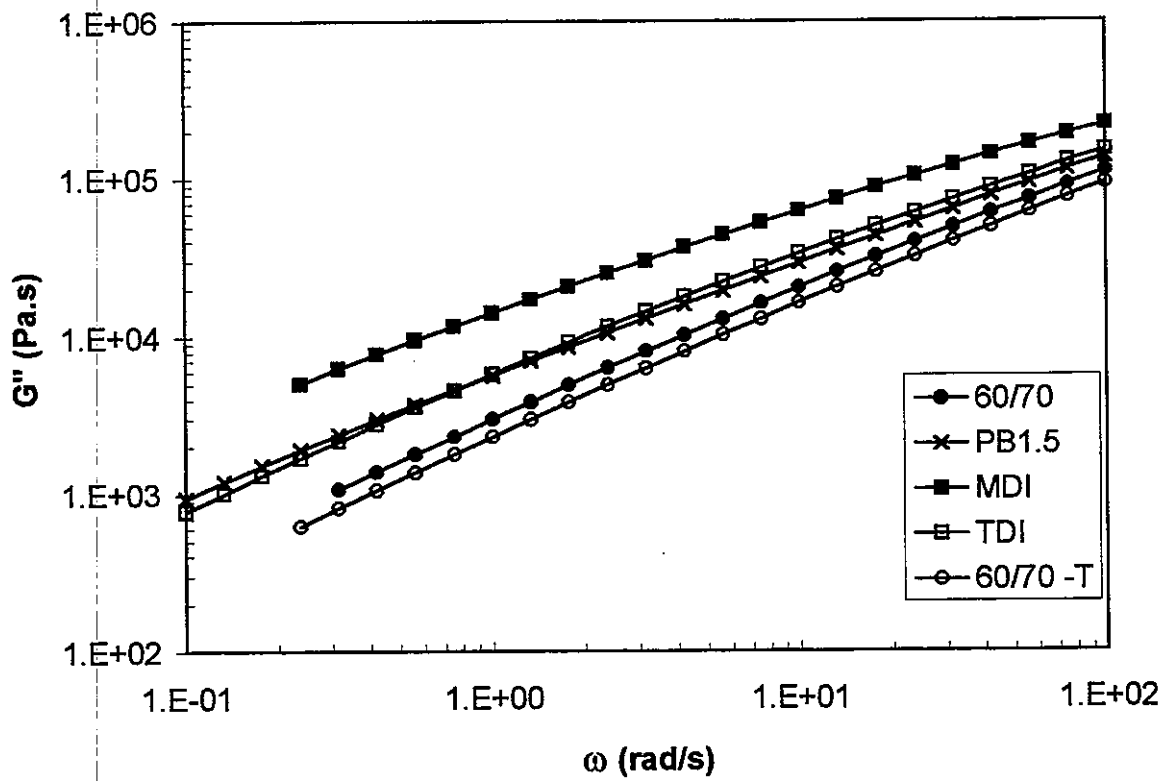


Fig 4. Frequency dependence of $G''(\omega)$ at 50°C for the five asphalt bitumens considered.

3. CONCLUSIONS

It has been shown that reactive polyurethane modifiers, either rigid or flexible ones, are able to change considerably the viscoelastic properties of asphalt bitumens, as compared to other more common bitumen modifiers. For both cases, "elasticity enhancement", as sensed through $G'(\omega)$ or $G(t)$, was considerably higher than "viscosity enhancement", as sensed through $G''(\omega)$ or $\eta(t)$.

The enhancement in viscoelasticity due to non-reactive bitumen polymer modifiers is expected to increase with the polymer molecular weight, up to a limit where phase segregation occurs. On the contrary, for reactive polymer modifiers, the relevant variable seems to be the amount of reactive groups per unit volume. The MDI polymer has about 2 to 3 times the performance of TDI as a modifier, because the concentration of reactive groups for MDI is 5 times bigger as compared to TDI, although the molecular weight of the MDI modifier is about 1/15 of the one of the TDI polymer.

Our results also suggest that reactive polyurethane polymers are very promising as bitumen modifiers and should be further investigated.

4. REFERENCES

- [1] Ramond G, Such C (1990) Bitumes et Bitumes modifiés: relations structures, propriétés, composition, Bull. liaison Labo. P et Ch. **168**:65-86
- [2] Christensen DW, Andersen DA (1991) Rheological evidence concerning the molecular architecture of asphalt cements, Proc. Chemistry of Bitumen **2**:568-95
- [3] Yen TF (1991) Experimental evidences leading to various structural orders of asphaltenes Proc. Chemistry of Bitumen **1**:382-407
- [4] Lesueur D (1996) *Propriétés Mécaniques des Liants Routiers: Relation Structure/Propriétés*, Ph.D Thesis, INSA, Lyon
- [5] Lesueur D, Gerard J-F, Claudy P, Letoffe J-M, Planche J-P, Martin D (1996) A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. J. Rheology **40**:813-36
- [6] Dongré R, Anderson DA (1996) Better roads through rheology, Applied Rheology **6**:75-82
- [7] Aglan HA, Lewandowski LH, Little DN (1997), *Polymer Modifiers for Improved Performance of Asphalt Mixtures*, Technomic Publ. AG, Basel, Switzerland
- [8] Loughheed TJ, Papagiannakis AT (1996) Viscosity characteristics of rubber-modified asphalts. J. Materials in Civil Eng. **8**:153-6
- [9] Zaman A, Fricke AL, Beatty CL (1995) Rheological properties of rubber-modified asphalt. J. Transportation Eng. **121**:461-7
- [10] Zanzotto L, Stastna L, Ho K (1996) Characterization of regular and modified bitumens via their complex modulus J. Appl. Polym. Sci. **59**:1897-1905
- [11] Cross MM (1965) Rheology of non-newtonian fluids: a new equation for pseudo-plastic systems, J. Colloid. Sci. **20**:417-37

RHEOMETRIE DANS LES METIERS DE FORMULATION. APPLICATION DANS LE DOMAINE DES COSMETIQUES

Jean Francois TRANCHANT

PARFUMS DIOR Laboratoire de Physico-chimie

45804 Saint Jean de Braye

Introduction

Les peintures, les graisses, les émulsions de polymères, les colles, les gels, les shampoings, les pâtes dentifrices sont des produits formulés. Leurs caractéristiques particulières sont dues à des microstructures au sein de ces matériaux très variées qui génèrent une panoplie de réponses mécaniques à des sollicitations mécaniques. Il convient d'employer le syntagme « fluides rhéologiquement complexes ».

La rhéométrie semble la technique, pour les industriels, la mieux appropriée pour caractériser une texture de produit d'abord au repos dans son conditionnement, ensuite pendant l'application du produit sur un support (la peau en cosmétique, un mur pour l'industrie des peintures) et puis après son écoulement (couleur du produit sur un mur par exemple).

La rhéologie (science de l'écoulement et des déformations des matériaux) est issue de la mécanique des fluides, et de ce fait que les transpositions industrielles dans leurs domaines d'activités sont parfois difficiles à mettre en oeuvre et sont donc souvent l'affaire de spécialistes. Cependant des mesures rhéométriques bien effectuées informent le formateur sur les propriétés d'écoulement du produit formulé (comportement macroscopique du matériau sous cisaillement), mais aussi, sur des interactions entre les différentes matières premières entre elles et donc sur la stabilité de la formule.

Ainsi le développement de cet outil pertinent au sein des laboratoires de formulation doit passer du stade qualitatif, différence de texture entre deux lots de fabrication par exemple, au stade quantitatif pour répondre aux problématiques industrielles du type changement d'échelle et pour faire face à une demande du marché.

Pourquoi formule t'on?

Souvent, le métier de base du formateur consiste à introduire des molécules organiques ou des particules minérales, en général insolubles, dans un milieu de dispersion, en choisissant au mieux des auxiliaires de formulation qui permettent

de répondre exigences (cahiers des charges), parfois contradictoires, de l'utilisation.

Le mélange hétérogène ainsi préparé devra non seulement rester stable au stockage et au transport, mais encore se mettre en oeuvre facilement et révéler ses propriétés optimales lorsqu'il sera appliqué.

La formulation est par conséquent au carrefour des compromis.

Ainsi, le métier de formulateur n'est vécu par les techniciens que comme une accumulation de recettes et de tours de main, couverts par un « know how » qui ne se publie pas.

Cependant on formule:

- pour véhiculer un film de vernis à ongles. On le dissout dans des solvants pour qu'il soit manipulable afin de permettre une mise en place aisée du vernis sur l'ongle.
- pour permettre une application facile d'une dispersion de pigments dans le cas d'un fond de teint.
- pour obtenir un bâton de rouge à lèvres qui résiste aux contraintes mécaniques tout en gardant une texture agréable à l'application.

Ainsi, l'art de formuler est de connaître la fragmentation ou le fractionnement de la matière active (agrégats des pigments ou des phases huileuses) dans un milieu continu. Il est connu que suivant les procédés de fragmentation (par exemple broyages humides ou secs), les textures ou viscosités finales seront différentes. D'où l'intérêt de connaître et de suivre toutes les étapes ainsi que les changements d'échelle au cours de l'élaboration d'un produit manufacturé.

Rhéologie systémique

Dans les métiers de formulation, le mélange et la dispersion restent les deux opérations les plus utilisées d'un point de vue procédés.

La rhéologie systémique (ou rhéologie de procédé) constitue un outil méthodologique original dont le principe repose sur une intégration des connaissances provenant à la fois du domaine du génie des procédés et du domaine de la rhéologie. Les outils de rhéométries conventionnels sont transformés en mini ou micro réacteurs et sont utilisés pour mimer certains aspects des procédés que l'on souhaite étudier. Les configurations peuvent être aptes à étudier aussi bien les procédés continus que les procédés batch ou semi batch.

Bien souvent les métiers de formulations des industries alimentaires cosmétiques, peintures, etc.. pour caractériser et optimiser les textures de leurs produits font appel à des mesures sensorielles comme la texture en bouche, le touché à

l'application d'un cosmétique ou le changement de couleur lors de l'étalement d'une peinture. Ainsi de nombreuses études sont effectuées pour rechercher les corrélations entre les analyses de textures ou rhéométriques avec les estimations sensorielles.

Corrélations entre les mesures rhéométriques avec des évaluations sensorielles

L'analyse sensorielle a pris ses racines dans l'industrie agro-alimentaire. Elle connaît aujourd'hui un essor en cosmétique. Ceci tient vraisemblablement aux progrès de la méthodologie mise en oeuvre et aux développements importants de produits préparés par l'industrie pour satisfaire le consommateur.

Traditionnellement, les industriels font appel aux sens d'un ou plusieurs experts. Face à cette apparente subjectivité, il est nécessaire d'interpréter les données sensorielles pour tenter ensuite de les transformer en mesures quantifiables et reproductibles. Ainsi, pour l'industriel, ces études augmentent le savoir faire de l'entreprise et constituent une passerelle vis à vis des préférences des consommateurs.

Le consommateur accepte ou rejette le produit selon la capacité d'évaluation de ses sens. Ainsi, la connaissance des relations psychophysiques, permettant de relier la perception sensorielle aux paramètres texturaux mécaniques ou rhéologiques, oriente la recherche et le développement d'un produit en fonction des désirs des consommateurs. De même ces études de corrélations contribuent à améliorer la sensibilité et la pertinence des techniques instrumentales à court et long terme .

Conclusion

Certaines formules peuvent présenter de multiples formes d'organisation, depuis l'auto-organisation jusqu'à l'organisation induite par l'écoulement, par un changement de température, par une autre forme d'apport énergétique. Ainsi ces milieux sont capables d'une panoplie de réponses mécaniques à une sollicitation donnée en fonction de leur microstructure et de l'équilibre des forces d'interactions en présence. Ces réponses qui en outre peuvent dépendre de l'échelle de temps considérée et de l'intensité et du type de sollicitation.

Le contrôle de ces propriétés de ces milieux est crucial depuis leur formulation jusqu'à leur application, aussi les mesures rhéométriques sont très pertinentes dans la caractérisation du comportement de ces formules par rapport à des sollicitations mécaniques. Il est certain que la texture appréciée par le consommateur n'est que le résultat final d'un compromis formulation - procédés de fabrication - packaging délivrant le produit, aussi à toutes ces étapes le produit est mis en mouvement et les microstructures présentes peuvent être altérées, d'où la notion « d'histoire rhéologique » d'un produit.

EFFET DE L'ADSORPTION D'EAU SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DE SUSPENSIONS DE CARBONATE DE CALCIUM EN MILIEU ORGANIQUE

^(1,2) K. CAVALIER, ⁽¹⁾ F. LARCHE

⁽¹⁾ Groupe de Dynamique des Phases Condensées, C.C. 026, UMR CNRS - UM II 5 581,
Université de Montpellier II, 34 095 Montpellier CEDEX 05, France

⁽²⁾ SOLVAY S.A., Direction Centrale des Recherches,
rue de Ransbeek 310, 1 120 Bruxelles, Belgique

RESUME

Les propriétés d'adsorption d'eau d'une suspension de particules de Carbonate de Calcium Précipité (CCP) dans un liquide organique ont été étudiées en vue de les relier au comportement rhéologique de cette suspension. Les charges minérales, de diamètre médian 0,85 μm , ont été dispersées dans un dioctylphthalate (DOP) avec une fraction massique de 25 % (soit une fraction volumique d'environ 11 %). Les isothermes d'adsorption d'eau du CCP dans l'air et dans le DOP ont été établies. Un bilan complet des transferts de molécules d'eau qui s'effectuent à l'interface solide / liquide organique a pu être dressé à partir de la mesure de la quantité d'eau dissoute dans le DOP. Les évolutions du seuil d'écoulement, des modules de conservation G' et de perte G'' ont été déterminées en fonction de l'activité de l'eau. Des mesures fiables ont été réalisées au moyen d'un rhéomètre fonctionnant à contrainte imposée avec une géométrie cône-plan.

ABSTRACT

The water sorption properties of Precipitated Calcium Carbonate (PCC) suspension in organic medium have been studied in correlation with rheological behavior. Mineral fillers (0.85 μm of median diameter) have been dispersed in dioctylphthalate (DOP) at a concentration by weight of 25 % (volume fraction of about 11 %). Water sorption isotherms onto PCC in air and in DOP have been constructed. Measurement of water concentration in organic liquid permits a complete balance of water exchanges at the solide / organic liquid interface. Evolutions of yield stress, storage modulus G' and loss modulus G'' have been determined in function of water activity. Good reproducibility of measurements has been obtained with a controlled shear stress rheometer, equipped with a cone-plate geometry.

1. INTRODUCTION

Le carbonate de calcium est une des charges les plus employées dans l'industrie plastique, en raison entre autres de son faible coût ^[1]. Ce matériau offre également des propriétés physico-chimiques particulières (finesse, propriétés de surface, ...) qui conduisent à une modification

contrôlée des propriétés d'écoulement de diverses formulations telles que les peintures, les encres d'imprimerie, les cosmétiques. Cette étude vise à corréler les propriétés rhéologiques de suspensions de particules colloïdales de carbonate de calcium dispersées en milieu organique aux propriétés d'adsorption d'eau de ces suspensions. Pour ce, les isothermes d'adsorption / désorption d'eau du carbonate de calcium dans l'air et dans le liquide organique ont été construites point par point. Une procédure expérimentale fiable de caractérisation du comportement rhéologique des suspensions a été développée. L'évolution du seuil d'écoulement, des modules de conservation et de perte a ainsi pu être déterminée en fonction de l'activité de l'eau dans le milieu de dispersion.

2. MATERIAUX ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Matériaux

Le Carbonate de Calcium Précipité (ou CCP) dont nous avons étudié les propriétés d'adsorption est fabriqué par la société SOLVAY, sous la dénomination commerciale de SOCAL[®] 31. Il s'agit de particules de calcite dont le diamètre sphérique équivalent a été mesuré à 72 ± 4 nm. Le diamètre médian des agglomérats D_{50} déterminé en voie liquide est de $0,85 \pm 0,05$ μm . La surface spécifique B.E.T. [2] et la porosité [3], calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, sur un échantillon ayant été séché 12 heures à 105 °C sous $5 \cdot 10^{-3}$ mmHg, sont respectivement de $20,5 \pm 0,6$ m^2 / g et 12 - 13 %.

Le liquide de dispersion est le di - 2 - éthylhexylphtalate Vestinol[®] AH (Hüls). La pureté de ce dispersant a été évaluée supérieure à 99,9 %.

Isothermes d'adsorption / désorption d'eau du CCP

Les isothermes d'adsorption / désorption d'eau dans l'air ont été déterminées par gravimétrie à 25 °C au moyen d'un appareil commercial IGASORP (société Hiden). Les échantillons ont été préalablement conditionnés sous flux d'azote à 25 °C durant 12 heures.

Afin de réaliser les isothermes d'adsorption / désorption d'eau dans le DOP, des échantillons de CCP (fraction massique de 25 %) et de DOP, initialement en équilibre sous une (des) pression(s) de vapeur donnée(s), ont été mélangées durant 5 min dans des tubes Pyrex (20 * 100 mm) munis de bouchons vissants hermétiques au moyen d'un agitateur vortex. Les teneurs en eau initiale du CCP et du DOP ont été déterminées respectivement par gravimétrie et par coulométrie selon la méthode de Karl-Fischer. Les tubes ont ensuite été centrifugés aux environs de 2 800 tr / min durant 20 min. L'eau du liquide surnageant a été dosée par coulométrie. A l'équilibre, la quantité d'eau adsorbée à la surface du CCP a été calculée à partir d'un bilan des transferts de molécules d'eau qui se sont produits à l'interface solide / liquide organique lors de l'agitation du mélange (conservation de la masse totale d'eau du mélange dans les tubes).

Caractérisation du comportement rhéologique

Le comportement rhéologique des suspensions de CCP dans le DOP a été caractérisé au moyen d'un rhéomètre Physica UDS 200 fonctionnant à contrainte imposée. Une géométrie cône - plan a été utilisée (diamètre de 50 mm, angle de 2° et une troncature de 100 μm). Toutes les mesures ont été menées à une température de $25,0 \pm 0,1$ °C. Il ne s'est pas avéré nécessaire de prendre de précautions particulières pour minimiser des phénomènes tels que la sédimentation des particules, l'évaporation de la phase liquide ou un glissement à la paroi. Les

mesures de seuil d'écoulement et des propriétés viscoélastiques ont été menées sur des suspensions fraîchement préparées.

Préparation des suspensions

Les particules de CCP ont été dispersées dans le DOP avec une fraction massique de 25 % au moyen d'un agitateur mécanique type défloculeur à dents (diamètre du mobile d'agitation : 60 mm, 12 dents) durant 90 s à 1 500 tr / min. Nous avons ainsi préparé des séries de suspensions à partir d'échantillons de CCP et de DOP initialement en équilibre avec des humidités relatives variées. Une fraction de la suspension a été prélevée, centrifugée afin d'y doser l'eau. En parallèle, environ 1,5 cm³ de suspension ont été prélevés à l'aide d'une spatule et positionnés au centre du plan inférieur du rhéomètre. 5 à 10 min d'attente après l'abaissement automatique du cône ont été imposées pour permettre la relaxation de la force normale avant d'imposer un cisaillement laminaire.

Mesure du seuil d'écoulement

Des rampes croissantes et logarithmiques de contrainte ont été imposées pour mesurer le seuil d'écoulement des suspensions de CCP. Une durée standard de 180 s pour effectuer le balayage en contrainte a été fixé, 1 point de mesure a été acquis toutes les secondes. Des temps de montée de 10 s, 90 s et 1 heure conduisent à des résultats similaires. L'amplitude de la contrainte s'est échelonnée de 0,5 à 50 Pa ou 50 à 500 Pa selon l'activité de l'eau dans le DOP. La contrainte seuil τ_s a été déterminée, sans ambiguïté (figure 1), par consultation du fichier relatif aux mesures.

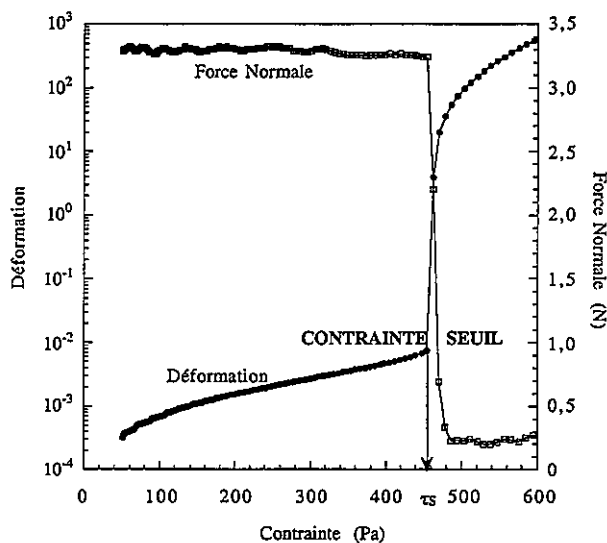


Figure 1 : courbe type obtenue sur une suspension de CCP (fraction massique de 25 %) lors de l'application d'une rampe de contrainte (mode statique, rhéomètre UDS 200, géométrie cône-plan, 25 °C)

Mesure des propriétés viscoélastiques

Les essais ont été réalisés en mode dynamique, à une fréquence fixe de 1 Hz. L'amplitude de la contrainte imposée variait typiquement entre 50 et 500 Pa. Les valeurs moyennes (G'_0 , G''_0) et écart-types des modules ont été calculés sur le domaine correspondant au comportement viscoélastique linéaire des suspensions et reportés en fonction de l'activité de l'eau dans le DOP.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les isothermes d'adsorption / désorption d'eau du CCP dans l'air et dans le DOP (milieu fermé) sont illustrées par la figure 2. La quantité d'eau adsorbée, exprimée en $\mu\text{mol} / \text{m}^2$ de CCP, est reportée en fonction de l'activité de l'eau dans le DOP. Par définition, à l'équilibre entre les phases solide, liquide et gazeuse, l'activité de l'eau est obtenue soit à partir de la mesure de l'humidité relative de l'air (isothermes réalisées dans l'air), soit à partir du calcul de la concentration relative de l'eau dans la phase organique (rapport de la teneur en eau à la limite de solubilité de l'eau dans le liquide à la même température). Les deux isothermes présentent des allures comparables. Nous observons une quantité adsorbée moindre en présence de DOP. Le diester présente donc une certaine affinité pour la surface polaire de la calcite. Ces isothermes mettent également en évidence l'existence de transferts de molécules d'eau à l'interface solide / liquide organique. Ces derniers sont entièrement réversibles pour des activités inférieures à 0,8. Au - delà, le processus de condensation capillaire des molécules d'eau devenant prépondérant (augmentation notable de la quantité adsorbée), des molécules peuvent se trouver piégées au sein de la structure poreuse de la calcite. Des mesures similaires réalisées sur des suspensions préparées au contact de l'humidité ambiante montrent que des transferts non négligeables s'effectuent également avec l'air. Lors de la préparation des suspensions, il s'établit un équilibre thermodynamique entre l'eau adsorbée, dissoute en phase organique et présente en phase vapeur. L'état final de la suspension est complètement caractérisé par la mesure de l'activité de l'eau dans le DOP au sein de la suspension. Le protocole expérimental développé conduit à une précision de 4 % sur les mesures.

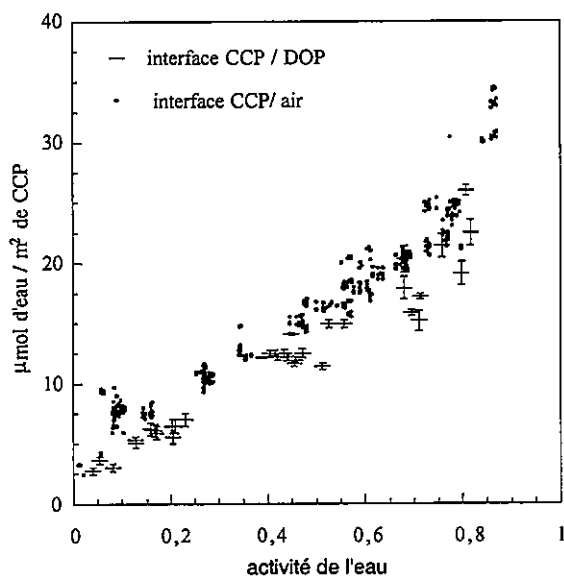


Figure 2 : comparaison des isothermes d'adsorption / désorption d'eau du CCP dans l'air et dans le DOP

Les figures 3 et 4 traduisent les évolutions du seuil, des modules de conservation et de perte (déterminés dans la zone de comportement viscoélastique linéaire) avec l'activité de l'eau dans le DOP. La reproductibilité des mesures est de 5 % sur le seuil, 10 % sur le module de conservation et 20 % sur le module de perte. L'analyse des courbes fait ressortir trois régimes :

- pour des activités inférieures à 0,1, correspondant à un taux de recouvrement de 60 % environ de la surface du CCP (calculé avec l'hypothèse d'une monocouche), la

suspension présente un seuil d'écoulement proche de zéro et des modules de conservation et de perte faibles.

- Pour des valeurs comprises entre 0,1 et 0,3, on note une très forte dépendance du comportement rhéologique avec l'activité de l'eau : le seuil d'écoulement passe brutalement d'une valeur proche de 0 à des valeurs de l'ordre de 450 Pa. Simultanément, le module de conservation est multiplié par un facteur 10 à 15. L'évolution du module de perte est moins prononcée, il croît d'un facteur 2 seulement.

- Sur l'intervalle [0,3 - 1], le comportement rhéologique de la suspension devient peu dépendant de l'activité de l'eau.

Des expériences complémentaires réalisées sur des suspensions de particules de CCP dispersées dans d'autres milieux organiques avec la même fraction volumique que dans le DOP, laissent supposer que l'augmentation brutale des propriétés rhéologiques n'est pas liée à la fraction des sites de surface occupés par des molécules d'eau. Différents types d'interactions attractives, d'origine physique, ont été considérées afin d'explicitier ce comportement. Les constantes d'Hamaker relatives aux milieux calcite / dop / calcite et calcite / eau / DOP / eau / calcite sont comparables (de l'ordre de $1 \cdot 10^{-20}$ J) [4,5]. Compte tenu de ces estimations, on n'attend pas d'effet significatif d'une couche d'eau adsorbée sur les forces de dispersion. Ce type d'interaction ne peut donc pas justifier les résultats expérimentaux. Un modèle type condensation capillaire [6,7] appliqué aux suspensions de CCP dans le DOP prédit une force de cohésion due à la pression de Laplace constante pour des activités supérieures à 0,2. Les rayons de courbure du ménisque, estimés à partir de l'équation de Kelvin, sont alors de l'ordre de la taille d'une molécule d'eau. Une théorie de ce type soulève donc un problème de cohérence au niveau physique. L'existence de liaisons hydrogène au sein de la suspension est très probable. Nous ne connaissons pas à l'heure actuelle de procédure de calcul permettant de les quantifier.

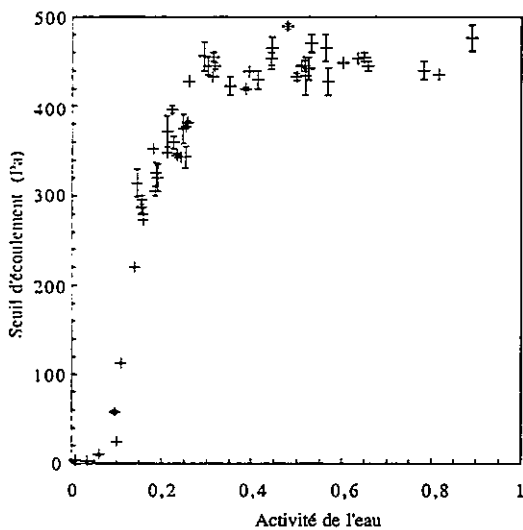


Figure 3 : effet de l'eau sur le seuil d'écoulement

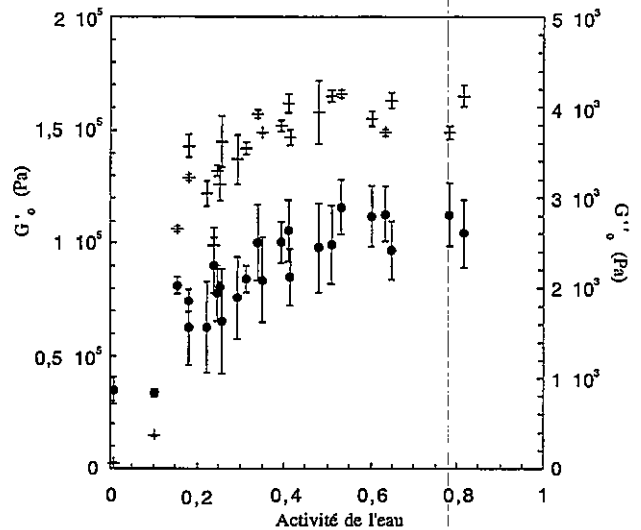


Figure 4 : effet de l'eau sur les modules de conservation et de perte (zone de comportement viscoélastique linéaire)

4. CONCLUSION

L'étude des propriétés d'adsorption des suspensions de CCP dans le DOP a permis de quantifier l'effet de l'eau sur le seuil d'écoulement et les propriétés viscoélastiques de ce système. En fonction de l'activité de l'eau dans le DOP, une zone où les propriétés rhéologiques sont pratiquement constantes, succédant à un changement abrupte du comportement a été mise en évidence. Des théories de type Lifshitz ou condensation capillaire ne permettent pas d'explicitier les résultats expérimentaux. La nature des forces à l'origine de ce comportement n'a pu être clairement définie. L'acquisition de nouvelles données s'avère nécessaire pour progresser dans la compréhension du comportement rhéologique des suspensions de CCP. En particulier, l'effet de la fraction volumique de la phase dispersée devra être considéré sur le domaine expérimental où l'influence de l'eau est moindre.

5. REFERENCES

- [1] Handbook of fillers for plastics (1987) section III, Ed. KATZ H.S. and MILEWSKI J.V. : 119 - 142
- [2] BRUNAUER S., EMMETT P.H., TELLER E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc. 60 : 309 - 319
- [3] BARRET E.P., JOYNER L.J., HALENDA P.P. (1981) The determination of pore volume and area distribution in porous substances. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc. 73 : 373 - 380
- [4] HOUGH D.B, WHITE R.L. (1980) The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with applications to wetting phenomena. Adv. Colloid Interface Sci. 14(1) : 3 - 41
- [5] K. CAVALIER (1998, à paraître) Thèse de Doctorat
- [6] ISRAELACHVILI J. (1991) Intermolecular and surface forces, Adhesion, Chap. 15, Second Edition, Academic press : 312 - 337
- [7] LARCHE F. (1997) Communication privée

CARACTERISATION D'EMULSIONS COSMETIQUES ET PHARMACEUTIQUES PAR LEURS PROPRIETES VISCOELASTIQUES

C. Delauney, E. Bourret, J. Nouguier, L. Maury
Laboratoire de Physique Moléculaire et Structurale
Faculté de Pharmacie, CNRS UMR 9921 34060 Montpellier cedex 2

Résumé

Cette étude a pour but d'établir les corrélations entre les paramètres rhéométriques et texturométriques par une analyse statistique en composantes principales associée à la détermination des coefficients de corrélation de Spearman. Les essais sont réalisés 11 émulsions commerciales, 6 de type H/E et 5 de type E/H.

Les différents paramètres sont évalués en analyse rhéométrique au cours d'essai en écoulement (τ_0 , $\eta_{\tau \rightarrow 0}$), en régime dynamique (G' , G'' , G^* , $\tan\delta$) et en fluage (η_0 , J_e^0 , γ_∞/γ_M), ainsi qu'en texturométrie lors d'un cycle charge-décharge (F_M , F_m , S_1 , S_2 et S_3/F_M), d'une mesure de fluage (F_T) et d'un essai en relaxation (R_T).

Des corrélations existent entre ces deux techniques de mesure. L'analyse montre que le plan principal porte 72% de l'information. Les paramètres de résistance à l'écoulement sont regroupés sur le premier axe.

Summary

The aim of this study is to find correlations between rheological and textural parameters and are analysed in a Principal Component Analysis. The Spearman coefficients are calculated. Eleven pharmaceutical emulsions (six O/W and five W/O) are used to realised tests.

Rheological analysis is performed in flow (rheological behaviour, yield stress, zero shear viscosity), dynamic tests (complex, storage and lost modulus, loss tangent) and creep tests (Newtonien viscosity, elastic compliance and ratio of the deformation at infinity time with maximum deformation). Textural analysis is performed in compression, creep and relaxation tests.

Correlations exist between rheometric and texturometric mesures.

I- INTRODUCTION

La connaissance des caractéristiques rhéologiques d'une préparation pour application locale est recherchée dans l'industrie cosmétique et pharmaceutique. La qualité d'un produit est liée à son efficacité mais aussi à sa texture qui doit répondre aux exigences du consommateur.

Grâce au développement de la technologie, la texture allie une signification sensorielle et instrumentale par les techniques de rhéométrie (mesures absolues) et de texturométrie (mesures relatives).

L'objectif de ce travail est de définir ces deux types de mesures instrumentales.

Les essais sont réalisés sur 11 émulsions commerciales, 6 de type H/E et 5 de type E/H sélectionnées en fonction de leur proportion en phase grasse afin d'obtenir des préparations de consistance variée allant du lait fluide à la crème épaisse.

Afin de définir les corrélations entre les deux types de mesure, nous effectuons une analyse statistique basée sur le calcul des coefficients de corrélation de Spearman, et sur une analyse en composantes principales des émulsions ainsi que de l'ensemble des paramètres rhéologiques mesurés.

II- EVALUATION EXPERIMENTALE DES PARAMETRES RHEOLOGIQUES

II-1 Analyse rhéométrique

Nous avons utilisé un rhéomètre à contrainte imposée et à palier fluide (RS100 Haake). Chaque mesure est réalisée à 20°C avec la géométrie cône/plateau dont le diamètre et l'angle ψ sont choisis en adéquation avec chaque type d'émulsion. Trois types de mesure nous permettent d'évaluer les différents paramètres rhéométriques.

II-1-1 Courbe d'écoulement

La courbe $\tau = f(\dot{\gamma})$ met en évidence l'existence de deux types de comportements : rhéofluidifiant à seuil pour les émulsions 1 à 3 et de type liquide de Bingham pour les émulsions 4 à 11. Le passage d'un type d'écoulement à l'autre dépend de la concentration en phase grasse qui est comprise entre 7 et 36% pour les trois premières émulsions H/E et supérieure à 40% pour les huit autres.

Le seuil d'écoulement τ_0 est évalué graphiquement pour chaque émulsion sur la courbe $\dot{\gamma} = f(\tau)$. Les graphes $\eta = f(\dot{\gamma})$ permettent de relever la viscosité lorsque la contrainte tend vers zéro notée $\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$.

Les résultats montrent que le seuil d'écoulement augmente plus particulièrement de la préparation 1 à 9 avec la proportion de la phase dispersée. Les valeurs $\eta_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}$ sont liées à la nature de la phase continue et sont donc très inférieures pour les émulsions H/E. Ce paramètre apparaît comme étant discriminant par rapport au type d'émulsion.

I-1-2 Essais en régime dynamique

Les mesures sont effectuées à une fréquence de 1 Hertz. Nous avons procédé à une série de balayage en contrainte de 1 à 200 Pa. Les valeurs de G' , G'' , G^* et $\tan \delta$ sont ainsi déterminées dans la zone de viscoélasticité linéaire. Un accroissement de la concentration en phase grasse entraîne une augmentation de G' et G'' . L'émulsion A(7) a le caractère élastique le plus important.

I-1-3 Fluage/recouvrance

Une courbe de fluage/recouvrance permet d'évaluer 3 paramètres : η_0 , la viscosité newtonienne sur la pente de la partie linéaire, J_e^0 , la complaisance élastique et le rapport γ_∞/γ_M qui donne une information sur la partie visqueuse du matériau.

II-2 Analyse texturométrique

Nous avons utilisé un texturomètre de type TAXT2. Les essais sont réalisés à 20°C avec un mobile cylindrique de 1 cm de diamètre.

II-2-1 Cycles charge-décharge

Un cycle charge-décharge permet la détermination des paramètres suivants : F_M , F_m , S_1 , S_2 , S_3 ainsi que le rapport S_3/F_M qui évalue le caractère adhésif et filant des préparations.

Les émulsions 1, 2 et 3 ont un comportement viscoélastique alors qu'une cassure de la pente de la courbe, typique d'un comportement plastique, apparaît à partir de l'émulsion 4, plus particulièrement pour l'émulsion 7.

Pour les émulsions H/E, les paramètres F_M , S_1 et S_2 augmentent avec la proportion de la phase dispersée. Cette évolution est comparable à celle de G' et G'' en régime dynamique, et à celle des paramètres d'écoulement.

II-2-2 Fluage

La pente de la courbe de fluage notée F_T est évaluée entre les points pris à 15 et à 7 secondes. La valeur de cette pente est nulle dans le cas d'un solide élastique pur et supérieure à zéro dans le cas de matériaux viscoélastiques. Elle est de plus en plus élevée lorsque la part visqueuse de l'émulsion augmente.

F_T est comprise entre 0,028 et 0,075 pour les échantillons de 7 à 11 et entre 0,120 et 0,181 pour les échantillons de 1 à 6 exceptée la préparation CD(4) dont la valeur se rapproche de celle des émulsions E/H de composante élastique plus élevée.

II-2-3 Essais de relaxation

Nous imposons un déplacement faible et constant de 1 mm dans l'échantillon pour enregistrer l'évolution de la force en fonction du temps. La force revient à zéro pour un liquide visqueux pur.

A partir de la force F_{40} mesurée à $t=40$ s et de la force maximale enregistrée, nous calculons le rapport $R_T = F_{40}/F_M$ qui donne la part de viscosité du milieu. Dans ce cas, R_T est équivalent à un pour un solide élastique parfait et est nul pour un liquide pur.

Les valeurs de R_T sont plus faibles pour les émulsions H/E puisque leur part d'élasticité est moins importante. L'émulsion A(7) a une valeur élevée car sa composante élastique est dominante.

Aucune tendance ne peut être dégagée des résultats de F_T et R_T . Une analyse statistique va nous permettre de mettre en évidence les éventuelles corrélations entre les deux types de mesure.

III- ANALYSE STATISTIQUE

Les 11 émulsions sont caractérisées par :

- 1 variable qualitative (H/E ou E/H),
- 1 variable quantitative : le % de phase dispersée,
- 9 mesures d'analyse rhéométriques,
- 7 mesures d'analyse de texture.

La dispersion des valeurs étant importante et le nombre de paramètres faible, nous avons calculé les coefficients de corrélation de Spearman. Puis, nous avons effectué une ACP sur les données centrées réduites, le tout afin de déterminer les relations éventuelles entre texturométrie et rhéométrie au travers des différents paramètres mesurés puis de sélectionner ceux qui définissent le mieux les émulsions analysées.

III-1 Les émulsions H/E et H/E

Deux groupes distincts apparaissent: les émulsions H/E 1, 2, 3, 4 et 5 et les émulsions E/H 8, 9 et 11 (Graphe 1).

Trois cas particuliers sont à noter :

- l'émulsion LB(6), située à égale distance entre les deux groupes. Cette émulsion de fraction volumique élevée (70%) à des gouttelettes séparées par un film fin de phase continue qui ne sont plus indépendantes, ce qui modifie le comportement à l'écoulement. La valeur de G' la rapproche des E/H.
- l'émulsion A(7) avec un comportement particulier sans doute lié à sa structure. L'observation microscopique montre l'existence d'une structure lamellaire, différente d'une structure d'émulsion typique.
- l'émulsion E(10) a des valeurs de G' et de η_0 très supérieures aux résultats sur les autres émulsions liées à la phase continue huileuse.

III-2 Les paramètres rhéométriques et texturométriques

Certains paramètres sont parfaitement corrélés. C'est le cas de G' et G'' ainsi que de F_M et S_1 . Les paramètres sont répartis en cercle dans l'espace défini par les axes principaux 1 et 2 qui portent 72% de l'information. Ils décrivent donc bien l'ensemble des émulsions (Graphe 2). Associée aux coefficients de corrélation de Spearman, cette analyse permet de noter les correspondances et oppositions entre les différents paramètres.

Les paramètres sont répartis en deux groupes sur l'axe 1. Il porte à droite des informations sur la résistance du milieu à l'écoulement avec les paramètres rhéométriques τ_0 , $\eta_{\tau \rightarrow 0}$, η_0 et G' leur équivalent en texturométrie F_M . À gauche, F_m qui évalue le caractère adhésif du matériau se trouve à proximité de J_e^0 .

F_M est fortement corrélé avec tous ces paramètres qui évaluent la "consistance" du milieu à l'écoulement.

Sur l'axe 2, les paramètres significatifs sont répartis en trois groupes : $\tan\delta$, γ_∞/γ_M , G' et G'' d'une part, F_T et R_T d'autre part, enfin, S_3/F_M et η_0 . Ce deuxième axe principal porte l'information sur le caractère viscoélastique du matériau (G' , G'' , $\tan\delta$) en traduisant sa capacité à fluer (F_T) et à se relaxer (R_T). Nous pouvons souligner sur ce graphe les oppositions logiques entre F_T et R_T et entre R_T et G' .

Les émulsions H/E sont décrites par les paramètres de fluage tandis que les émulsions E/H sont caractérisées par les paramètres d'écoulement.

Les corrélations pressenties avant l'analyse sont vérifiées : F_M permet de définir la dureté ou consistance des échantillons et peut être reliée à la viscosité en rhéométrie. Ce paramètre peut se substituer à τ_0 et à $\eta_{\tau \rightarrow 0}$.

R_T peut aussi être conservé pour une analyse d'échantillons ainsi que F_T qui est parfaitement corrélé à J_e° .

IV- CONCLUSION

Ce premier travail est très concluant. L'analyse statistique des paramètres a permis de mettre en évidence des similitudes, les deux types de mesure ne présentant pas de différence majeure.

Les deux types d'émulsions sont séparés en fonction de leur phase continue et de la fraction volumique de leur phase dispersée.

Nous pouvons discerner les paramètres de résistance à l'écoulement, les paramètres de déformation récupérable et les paramètres qui traduisent les propriétés générales de viscoélasticité.

La majorité des paramètres de texture sont expliqués en terme de comportement rhéologique. Tous ne sont pas très significatifs, il faudrait affiner la sélection et envisager l'état ou l'échantillon est fortement cisailé comme à l'application.

Enfin, la mise en place d'un jury de consommateurs permettrait de parfaire ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- **BORDI D., BOUTON J., COOLEN A., GROSSIORD J.L., LAURENCON-COURTEILLE F., MICHAUD P., RODRIGUEZ F.** Le point sur les mesures rhéologiques en pharmacie - S.T.P. Pharma Pratiques - 1994 p.461-476
- **BOUTON J.** Un exemple d'approche instrumentale des propriétés sensorielles : la texture - Conférence prononcée aux Rencontres AGORAL Massy - 1993 p.3-8
- **JAGER-LEZER N., TRANCHANT J.F., ALARD V., GROSSIORD J.L.** Analyses rhéologiques oscillatoires d'émulsions concentrées eau/huile. Corrélation avec la microstructure - Les cahiers de rhéologie - 1995 p. 85-95
- **MICHAUD P., RODRIGUEZ F., SENDELIN M., YUCEFI A.** Caractérisation rhéologique de suspensions pâteuses au moyen d'un analyseur de texture et d'un rhéomètre - Les cahiers de rhéologie - 1992 p.307-310
- **MINER P.E.** Emulsion rheology : creams and lotions " Rheological properties of cosmetics and toilettries vol 13 " éd. Dekker 1993 p.313-370
- **OTSUBO Y., PRUD'HOMME R.K.** Rheology of oil-in-water emulsions - Rheologica Acta - 1994 p.29-37
- **PUISIEUX F., SEILLER M.** "Galenica 5 - Agents de surface et émulsions" éd. Lavoisier 1983
- **ROHN C. L.** "Analytical polymer rheology" éd. Hanser 1995
- **TALEB A., EROS I.** Rheological studies of creams II- Effet of water content on rheological characteristics - Acta Pharmaceutica Hungaria - 1996 p.71-76
- **TALEB A., EROS I.** Rheological studies of creams III- Effet of lipophilic phase on consistancy - Acta Pharmaceutica Hungaria - 1996 p.77-81

RESULTATS TEXTUROMETRIQUES ET RHEOMETRIQUES

émulsions	L 1	B 2	X 3	CD 4	LK 5	LB 6	A 7	CA 8	KS 9	E 10	CS 11
type	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E	H/E	E/H	E/H	E/H	E/H	E/H
% PG	7	18	36	40	60	70	15	36.5	45	63	90
% PD	7	18	36	40	60	70	85	63.5	55	37	10

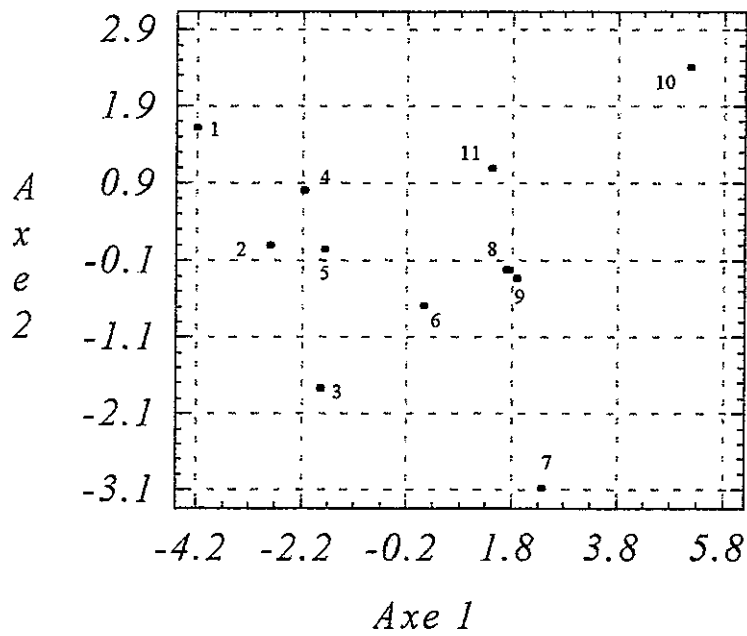
PARAMETRES RHEOMETRIQUES

G' (Pa)	565	759	535	4290	1878	5267	4157	9001	13770	70140	39200
G'' (Pa)	384	217	120	2246	822	1267	72	2359	5094	11801	12500
G^* (Pa)	683	789	548	4843	2050	5417	4158	9305	14686	71130	41100
$\tan\delta$	0.679	0.286	0.223	0.523	0.437	0.241	0.017	0.262	0.370	0.168	0.321
η_{10} (10 ⁻³ Pa.s)	66	240	371	134	360	2324	7280	2990	4396	28090	10610
J_c (10 ⁻⁴ Pa.s)	131.40	89.63	53.82	26.71	33.02	8.90	2.70	5.43	2.32	0.19	0.72
$\gamma_{\text{col}}/\eta_{10}$	0.415	0.337	0.179	0.249	0.337	0.216	0.066	0.281	0.222	0.343	0.222
τ_0 (Pa)	10.6	11.8	10.5	12.2	39.0	65.0	90.5	133.0	181.1	95.0	50.4
$\eta_{T \rightarrow 0}$ (Pa.s)	3916	7191	13500	12330	13790	59430	285090	124800	428000	579420	39800

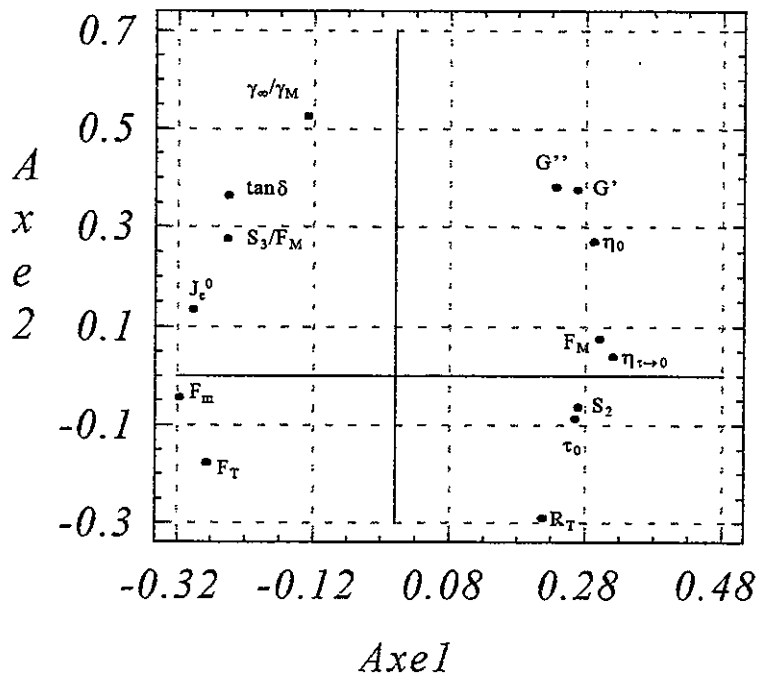
PARAMETRES TEXTUROMETRIQUES

F_M (g)	11.85	13.20	17.35	22.65	25.40	95.05	75.50	123.65	92.50	135.80	54.30
F_m (g)	-11.40	-10.60	-13.50	-27.50	-20.70	-85.95	-65.30	-108.95	-74.80	-112.35	-54.00
S_1 (g.s)	71.22	76.40	102.26	151.18	160.90	662.88	462.50	890.13	577.60	903.87	346.53
S_2 (g.s)	0.91	1.26	2.48	1.89	3.47	6.72	7.57	9.06	1.06	9.09	4.19
S_3/F_M (s)	2.8	2.4	2.0	3.1	2.1	2.4	1.7	2.1	1.7	1.8	2.4
F_T (mm/s)	0.175	0.136	0.181	0.061	0.120	0.138	0.075	0.0723	0.062	0.028	0.033
R_T	0.284	0.299	0.429	0.306	0.324	0.294	0.642	0.314	0.419	0.451	0.490

Plot of First Two Principal Components



Plot of First Two Component Weights



The Interfacial Shear Rheology of Aqueous Solutions of some Pharmaceutical Film Forming Polymers

Abstract

It has been shown (1) that the technique of interfacial shear rheology can detect the onset and kinetics of the formation of thin films of polymers adsorbed at the aqueous/air interface.

Film forming characteristics are of extreme importance to the pharmaceutical industry engaged in the design of film coated products such as tablets and capsules.

The present work describes the interfacial film forming characteristics of dilute aqueous solutions of sodium carboxy methyl cellulose, hydroxy propyl methyl cellulose, and poly vinyl alcohol at the aqueous/air interface.

The addition of other small water soluble solutes and ions has a profound effect on this process, according to whether they desolvate these polymer molecules or hold them in the bulk of solution. Hence by addition of small additional molecules the overall film forming efficiency of the polymers can be modified or enhanced. The influence of temperature and where appropriate pH and ionic strength will be discussed.

Dr B Warburton
Dept. of Pharmaceutics
The School of Pharmacy
University of London
29/39 Brunswick Square
London
WC1N 1AX

References

B Warburton (1998) "Interfacial Rheology" in Rheological Techniques, A.A. Collyer (ed.), London Chapman & Hall pblr.

COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE DE BEHENATES DE POLYOLS FONDUS UTILISES SEULS ET DANS DES SUSPENSIONS PHARMACEUTIQUES DE PROXYPHYLLINE

R. DUCLOS*, E. BOURRET**, C. BROSSARD***

* Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Médecine - Pharmacie, avenue de l'Université, 76803 Saint Etienne du Rouvray Cédex.

** Laboratoire de Physique Moléculaire et Structurale, CNRS UMR 9921, Faculté de Pharmacie, 15 avenue Charles Flahault, 34060 Montpellier Cédex.

*** Laboratoire de Pharmacie Galénique, Faculté de Pharmacie, 2 rue du Docteur Marcland, 87025 Limoges Cédex.

RESUME

Trois béhénates de polyols de proches points de fusion et de balances hydrophile-lipophile différentes sont étudiés. Après fusion à la température de $PF+30^{\circ}C$, le comportement rhéologique est déterminé et caractérisé par l'indice d'écoulement de la loi d'Ostwald. Un épaississement faible est obtenu lorsque le HLB est élevé. Il devient plus significatif lorsque ce coefficient diminue. Ces résultats sont liés à la composition en PEG des béhénates. Les suspensions de proxyphylline à 25% dans les béhénates présentent un comportement rhéofluidifiant avec ou sans thixotropie, dû à la formation d'agrégats peu stables en raison de l'hydrosolubilité du principe actif. Cette microstructure est confirmée par observation au microscope électronique des suspensions solidifiées.

ABSTRACT

Three polyol behenates of close melting points and different hydrophilic-lipophilic balances were studied. After melting at $MP + 30^{\circ}C$, the rheological behaviour of behenates was determined by adjustment of the rheograms to the Ostwald power-law. The flow of behenates was slightly shear thickening. This shear thickening rose when the lipophilic specificity of the behenates increased. This behaviour accounted for a reorganization of the particles under the shear which became easier when the proportion of PEG chains in the wax decreased. Proxyphylline was used to prepare suspensions at a concentration of 25% in the melted behenates. The suspensions had a shear-thinning behaviour with or without thixotropy. Aggregates formed in these suspensions directly influenced the rheological properties as observation of solidified suspensions by scanning electron microscopy confirmed.

1. INTRODUCTION

L'acide béhénique est un acide gras saturé contenant 22 atomes de carbone. Il est également appelé acide docosanoïque et est utilisé pour préparer des comprimés pharmaceutiques à libération prolongée du principe actif [1]. Trois esters de l'acide béhénique et de polyols sont aussi employés pour fabriquer des formes pharmaceutiques orales à libération ralentie [2,3]. Il s'agit du béhénate de glycérol, du béhénate de glycérol et de polyoxyéthylène glycol (PEG), et du béhénate de PEG. Ces trois cires sont caractérisées par leur point de fusion (PF) et leur balance hydrophile-lipophile (HLB). Comme les glycérides polyglycolysés saturés, dénommés Gélucire [4], les béhénates peuvent être désignés par leur PF/HLB, soit 70/02, 63/05 et 57/13 respectivement pour le béhénate de glycérol, le béhénate de glycérol et de PEG, et le béhénate de PEG. Seul le béhénate 70/02 a déjà fait l'objet de formulations en gélules monolithiques [5,6]. La fabrication de telles formes pharmaceutiques exige la fusion des excipients lipidiques

pulvérulents, l'incorporation du principe actif dans le corps gras fondu, la coulée dans des gélules et enfin le refroidissement des préparations obtenues [4-7]. Pour s'assurer de leur faisabilité, il s'avère intéressant d'examiner le comportement rhéologique des béhénates de polyols, seuls ou associés avec une substance médicamenteuse, la proxiphylline, en fonction de leur balance hydrophile-lipophile.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. Matériaux

Trois béhénates de polyols (Gattefossé) de points de fusion et de HLB différents (MP/HLB) sont employés : Compritol 888 (béhénate de glycérol, 70/02), Compritol HD5 (béhénate de glycérol et de PEG 400, 63/05) et Compricoat (béhénate de PEG 1000, 57/13) anciennement appelé lubrifiant WL 3284. Leurs propriétés thermiques et spectrales ont déjà fait l'objet de publications [8,9]. Le principe actif utilisé est la proxiphylline (Sigma) dont la solubilité aqueuse à 25°C est de 0,601 g/cm³. Il se présente sous la forme d'une poudre fine dont les particules, observées au microscope optique, sont rectangulaires (4 µm x 30 µm).

2.2. Méthodes

Comme dans le cas des Gélucires [10], dans le but d'obtenir des suspensions suffisamment fluides, les béhénates sont fondus à l'aide d'un bain-marie (Salvis) à la température de PF + 30°C. Les suspensions sont préparées à la concentration de 25%. La proxiphylline est dispersée progressivement sous agitation à l'aide d'un agitateur rotatif Rayneri muni d'une pale défloculeuse. L'agitation est maintenue pendant 15 min. Le comportement rhéologique est déterminé à la température de préparation à l'aide d'un viscomètre rotatif à cylindres coaxiaux Rheomat 15T Contraves équipé d'un système de mesure thermostaté MS-A ou MS-B permettant l'application de 15 vitesses de cisaillement variant respectivement de 11 à 702 s⁻¹ et de 3 à 196 s⁻¹. Les viscosités apparentes sont déterminées à partir des tracés décroissants des rhéogrammes.

La loi de comportement d'Ostwald $\tau = k \gamma^n$ est ajustée aux rhéogrammes. L'analyse statistique des résultats - test de linéarité de la relation $\ln \tau = f(\ln \gamma)$, évaluation des fluctuations de la contrainte non expliquées par le modèle, estimation des intervalles de confiance des paramètres de la régression, comparaison à l'unité du coefficient de régression - permet de juger de la qualité de l'ajustement et de la signification de l'écart à l'écoulement newtonien. Après coulée dans des gélules de volume utile de 0,95 ml à l'aide d'une seringue, les suspensions solidifiées par refroidissement à la température ambiante sont observées au microscope électronique à balayage (Hitachi S 4000) après légère métallisation à l'or-palladium d'une épaisseur de 1 à 1,5 nm.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Comportement rhéologique des béhénates de polyols purs

Les Fig. 1 et 2 montrent les courbes d'écoulement et de viscosité des béhénates de polyols. Quelle que soit la vitesse de cisaillement, la contrainte de cisaillement et la viscosité apparente augmentent avec le HLB. Afin de déterminer précisément le comportement rhéologique, un ajustement linéaire à la relation $\ln \tau = \ln k + n \ln \gamma$ est recherché. Le test de linéarité est toujours très hautement significatif d'un bon ajustement. Dans les trois cas, le coefficient de détermination r^2 , qui indique la proportion de la contrainte de cisaillement expliquée par la vitesse de cisaillement, est toujours égal à 0.999.

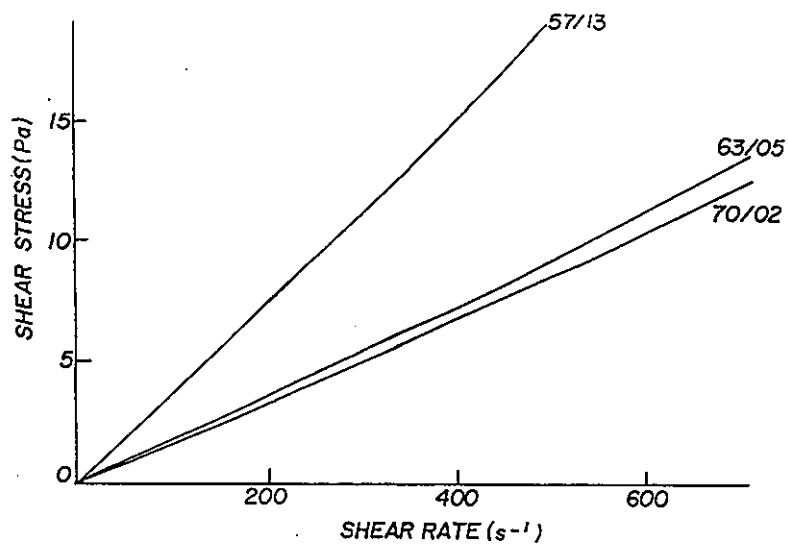


Fig.1 Rhéogrammes des béhénates de polyols purs fondus à PF + 30°C.

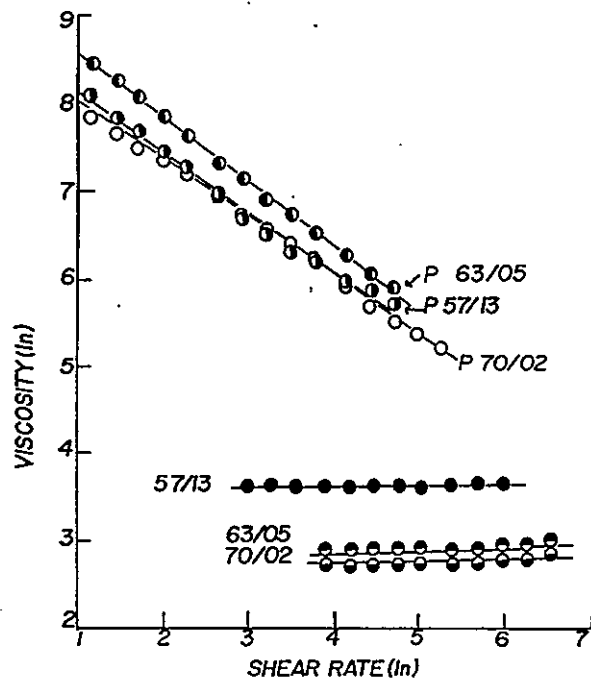


Fig.2 Viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement des béhénates de polyols purs et des suspensions de proxyphylline (P).

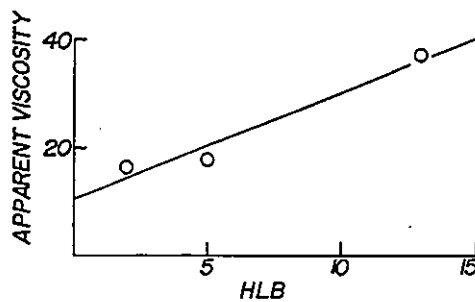


Fig.3 Influence du HLB des béhénates de polyols purs sur la viscosité apparente à la vitesse de cisaillement $\gamma = 84,5 \text{ s}^{-1}$.

Les coefficients de regression n , qui donnent les valeurs des indices d'écoulement (Tableau 1), sont légèrement supérieurs à 1 et ne permettent pas de conclure directement sur la nature du comportement rhéologique. La comparaison de ces valeurs avec la valeur théorique de 1 par un test de Student montre que la différence entre les valeurs expérimentales n et 1 est toujours hautement significative d'un écoulement non newtonien car le degré de signification est toujours inférieur à 0.05.

Tableau 1
Indice d'écoulement des bécénates de polyols purs fondus et des suspensions de proxyphylline ($n \pm I.C.$ à 95%, $P < 0.05$)

bécénates	purs	suspensions
70/02	1,04 \pm 0,01	0,35 \pm 0,01
63/05	1,04 \pm 0,01	0,27 \pm 0,01
57/13	1,01 \pm 0,01	0,34 \pm 0,04

Le rhéoépaississement mis en évidence est toutefois très faible et l'influence du HLB sur l'indice d'écoulement n'est pas vraiment claire. Pour corroborer ces résultats, les variations résiduelles non expliquées par le modèle linéaire sont utilisées comme estimation de l'erreur expérimentale. Cela permet l'évaluation des limites de confiance à 95% des coefficients de regression n . Ces intervalles illustrent la divergence à l'unité. Le rhéoépaississement, quoique faible, est net pour les bécénates 70/02 et 63/05. Le bécénate 57/13 a un comportement qui ne se différencie que très faiblement de celui d'un liquide newtonien.

Un tel comportement légèrement rhéoépaississant a déjà été mis en évidence dans le cas des excipients pour suppositoires [11,12] ou des glycérides polyglycolysés [13]. Toutefois, pour ces derniers, certains auteurs n'observent qu'un comportement newtonien [14]. D'autres travaux révèlent également un comportement newtonien pour des excipients cireux utilisés dans le remplissage à chaud de gélules [15,16].

Le faible comportement rhéoépaississant des bécénates de polyols dépend du HLB du corps gras et peut être attribué à leur composition : les bécénates de polyols de faible HLB contiennent peu ou pas de PEG tandis que le bécénate de HLB élevé renferme des esters de PEG en proportion importante [8]. Le comportement rhéoépaississant peut traduire un réarrangement local des particules qui est possible lorsque le degré de condensation des PEG est faible mais devient difficile lorsque la chaîne polyéthylénée s'allonge [13]. D'autre part, lorsque la vitesse de cisaillement retourne à zéro, la structure initiale est restaurée.

La viscosité apparente des bécénates de polyols fondus augmente avec le HLB (Fig. 3 et Tableau 2), suivant l'équation:

$$\eta_o = 2,04 \text{ HLB} + 10,10$$

où η_o est la viscosité apparente à la vitesse de cisaillement $\gamma = 84,5 \text{ s}^{-1}$ et HLB la balance hydrophile-lipophile des bécénates de polyols.

L'augmentation de la tension de cisaillement et de la viscosité apparente η_o avec l'hydrophilie des bécénates peut aussi être expliquée par leur composition. L'allongement des chaînes de PEG et l'encombrement stérique qui en résulte, provoquent l'augmentation des forces de friction et par conséquent la résistance à l'écoulement.

Tableau 2

Viscosités apparentes (η_{app}) et relative (η_r) des suspensions de proxiphylline dans les béhénates de polyols, à la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = 84,5 \text{ s}^{-1}$

béhénates	η_o (m Pa.s)	η_{app} \nearrow (mPa.s)	η_{app} \searrow (mPa.s)	η_r
70/02	16,0	328	314	19,6
63/05	17,8	438	438	24,6
57/13	37,3	381	357	9,57

3.2. Comportement rhéologique des suspensions de proxiphylline

Les courbes d'écoulement $\tau = f(\dot{\gamma})$ des suspensions de proxiphylline   25% dans les différents béhénates de polyols évoquent un comportement rhéofluidifiant (Fig. 4). Les tracés obtenus aux gradients de cisaillement décroissants révèlent une faible aire d'hystérésis avec les béhénates 70/02 et 57/13.

Le comportement rhéologique des béhénates de polyols change avec l'incorporation de la proxiphylline : les cires pures sont faiblement rh o paississantes alors que les suspensions de principe actif ont un comportement rhéofluidifiant plus ou moins thixotrope. Les excipients pour suppositoires et les glycidides polyglycolysés ont déjà montré un tel changement du comportement rhéologique après incorporation d'un principe actif [10,12]. De même, un comportement rhéofluidifiant thixotrope est également mis en évidence dans le cas de suspensions d'oxprenolol dans un mélange d'huile d'arachide et de cire d'abeille destiné à remplir des gélules [17].

Les tracés en coordonnées logarithmiques de la viscosité apparente en fonction de la vitesse de cisaillement montrent la diminution linéaire de la viscosité apparente sous l'effet du cisaillement (Fig.2). Le comportement rhéofluidifiant des suspensions de proxiphylline est confirmé par les valeurs de l'indice d'écoulement (Tableau 1).

Les propriétés rhéologiques des suspensions sont fonction de la forme et de la taille des particules formant la phase dispersée. Dans le caractère rhéofluidifiant, se manifeste l'orientation des particules dans le sens de l'écoulement mais également la fragilité des agrégats vis à vis du cisaillement.

Le cliché obtenu en microscopie électronique de la proxiphylline incluse dans le béhénate 70/02 (Fig. 5a) révèle l'organisation en particules oblongues dont la forme est tout à fait compatible avec le caractère rhéofluidifiant de la suspension. Cette forme permet aux particules de s'orienter dans le sens de l'écoulement. Les particules constituent des agrégats peu cohésifs et peu stables qui sont facilement détruits par application d'un cisaillement, ce que traduit le comportement rhéofluidifiant.

Cette destruction est confirmée par le caractère thixotrope qui appar t avec les béhénates 70/02 et 57/13, comme le mettent également en évidence les valeurs des viscosités apparentes obtenues à partir des tracés croissants et décroissants des rhéogrammes (Tableau 2).

Bien que la viscosité apparente des béhénates de polyols purs augmente avec le HLB, les viscosités apparentes et relative des suspensions de proxiphylline n'évoluent pas en fonction du HLB. En ce qui concerne les béhénates 70/02 et 57/13 de HLB extrêmes, la viscosité relative chute fortement alors que la viscosité apparente augmente modérément : cela signifie que la taille des particules diminue avec le HLB et que leur nombre croît, d'où l'augmentation de la résistance du milieu à l'écoulement reflétée par la viscosité apparente. La proxiphylline dans le béhénate 57/13 (Fig. 5c) montre une structure rubanée. Comme pour le béhénate 50/02, cette structure explique la rhéofluidification par orientation progressive de ces particules linéaires dans le sens de l'écoulement. Cependant, dans le cas du béhénate 57/13,

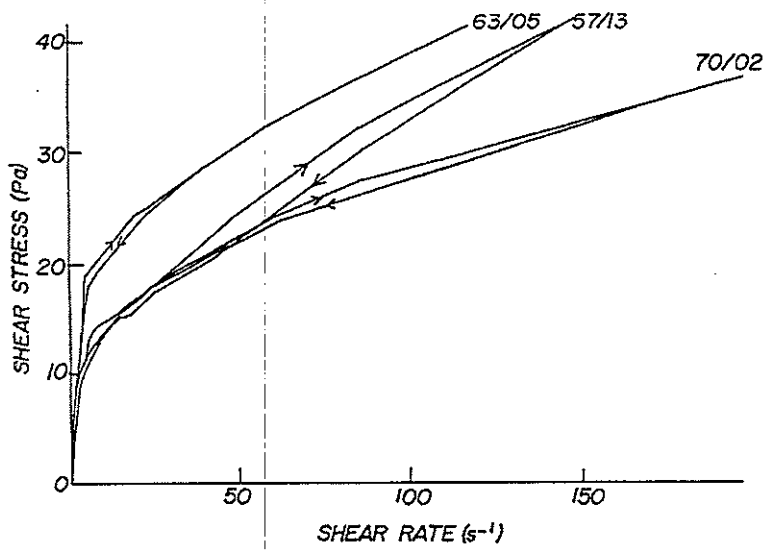
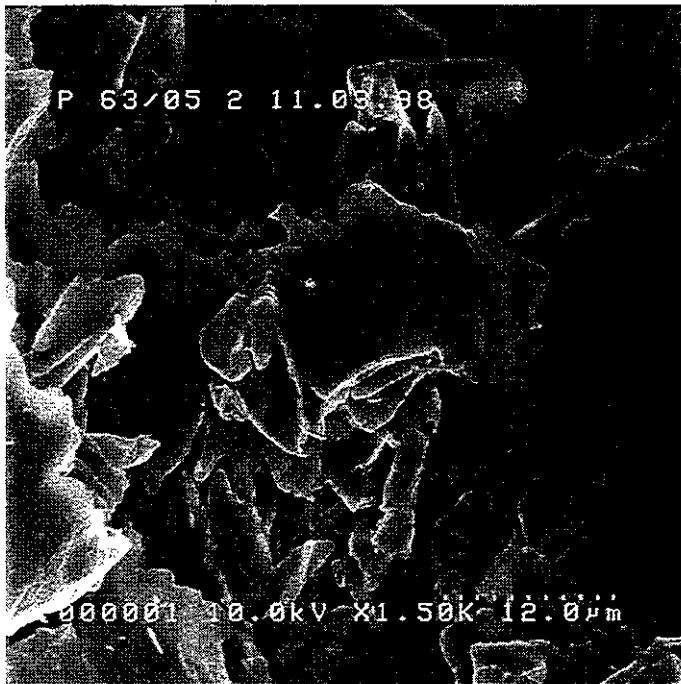


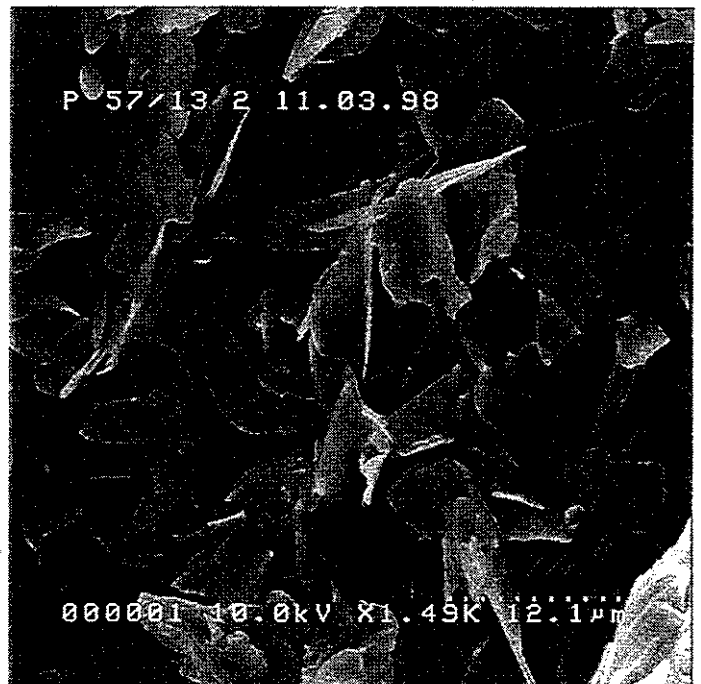
Fig.4 Rhéogrammes des suspensions de proxiphylline dans les béhénates de polyols fondus à PF + 30°C.



(a)



(b)



(c)

Fig.5 Observation par microscopie électronique à balayage des suspensions solidifiées de proxiphylline dans les béhénates de polyols 70/02 (a), 63/05 (b) et 57/13 (c).

l'enchevêtrement des particules oppose une résistance plus forte à l'écoulement, comme le traduit la valeur plus élevée de la viscosité apparente. Par ailleurs, les clichés montrent que la taille des éléments particuliers est plus petite dans le cas d'un HLB élevé. En ce qui concerne le béhénate 63/05, un aspect intermédiaire est observé (Fig. 5b) : des formes massives sont obtenues et donnent de plus grandes valeurs de viscosités apparentes et relative. En conséquence, la forme et la taille des particules observées en microscopie électronique corroborent donc les mesures de viscosités apparentes et relatives et confirment l'hypothèse émise sur la microstructure des suspensions. Ainsi, si l'hydrophilie de la phase dispersante augmente, l'affinité entre le principe actif et le béhénate de polyol favorise la dispersion du composé et freine la rhéofluidification. Le caractère hydrophile du béhénate de polyol stabilise légèrement la suspension.

4. CONCLUSION

A la température de PF + 30°C, le comportement rhéologique des béhénates de polyols purs est faiblement rhéoépaississant. Ce comportement s'accroît légèrement lorsque le HLB du corps gras diminue, comme l'atteste la valeur de l'indice d'écoulement. La viscosité apparente augmente linéairement avec l'hydrophilie du béhénate. Ces deux observations sont liées à la présence de chaînes de polyoxyéthylène glycol en nombre croissant dans les béhénates de polyols lorsque le HLB croît.

Lors de la dispersion de la proxiphylline dans le béhénate de polyol amphiphile, la formation des particules et la cohésion des agrégats traduisent l'affinité de la phase dispersante pour le principe actif dispersé. Les agrégats formés sont d'autant moins stables que le HLB est faible. Lorsque le caractère hydrophile du béhénate de polyol augmente, l'affinité entre les deux phases s'améliore, d'où un amoindrissement de la formation des agrégats et du caractère rhéofluidifiant. Cette hypothèse concernant la microstructure des systèmes formés est confirmée par l'observation microscopique des suspensions solidifiées, observation qui met en évidence l'influence de la taille et de la forme des particules colloïdales sur les propriétés rhéologiques obtenues.

5. REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient la société Gattefossé pour le don généreux des béhénates de polyols utilisés.

6. REFERENCES

- [1] Otsuka M, Matsuda Y (1995) Programmable drug release of highly water-soluble pentoxifylline from dry-coated wax matrix tablets. *J Pharm Sci* 84 : 443-447.
- [2] Joachim J, Abramovici B, Joachim B, Gaudy D (1994) Les matrices des Compritols. Etude in vitro-in vivo. Proc. 1ères Rencontres Galéniques de Rabat : 37-47.
- [3] Ausseur T, Vignoles P, Farah N, Brossard C (1998) Theophylline extended release from matrix granules obtained by melt granulation. Proc. 2nd World Meeting APGI/APV Paris : 293-294.
- [4] Ratsimbazafy V, Brossard C (1991) Les Gélucire et le ralentissement de la libération des principes actifs. *STP Pharma Prat* 1 : 335-349.
- [5] Abdallah O (1992) Evaluation of some lipophilic materials as release controlling fillers for the development of ibuprofen formulations. *Alex J Pharm Sci* 6 : 243-246.

- [6] Massin V, Recq A, Thomas C (1982) Etude du Précirol et du Compritol pour la formulation des capsules dures à libération modifiée. *Bull Tech Gattefossé* 75 : 51-56.
- [7] Mouricout AM, Gerbaud D, Brossard C, Lefort des Ylouses D (1990) Gélules à matrice semi-solide de Gélucire : lyodisponibilité et étude structurale. *STP Pharma* 6 : 368-375.
- [8] Yolou S, Delarbre JL, Bourret E, Maury L, Abramovici B, Joachim J (1992). Caractérisation physico-chimique d'excipients polymériques : les Gélucire Compritol 888, HD5 ATO et du lubrifiant WL 3284 ATO. *Pharm Acta Helv* 67 Suppl : 25-29.
- [9] Kaloustian J, Pauli AM, Pastor J, Joachim J (1995) Analyse thermique de mélanges binaires matrice lipidique/principe actif (15/85). *STP Pharma Sci* 5 : 139-144.
- [10] Ratsimbazafy V, Bourret E, Brossard C (1997) Effect of formulation on the rheology of theophylline compound suspensions in Gelucires. *J Pharm Pharmacol* 49 : 852-857.
- [11] Fabregas JL (1991) Softening of semisynthetic suppository bases. *Drug Dev Ind Pharm* 17 : 1083-1086.
- [12] Margarit MV, Rodriguez IC, Cerezo A (1992) Rheological study of rectal formulations of sodium valproate. *Drug Dev Ind Pharm* 18 : 79-92.
- [13] Bourret E, Ratsimbazafy V, Maury L, Brossard C (1994) Rheological behaviour of saturated polyglycolysed glycerides. *J Pharm Pharmacol* 46 : 538-541.
- [14] Sutananta W, Craig DQM, Newton JM (1995) An investigation into the effects of preparation conditions and storage on the rate of drug release from pharmaceutical glycerides bases. *J Pharm Pharmacol* 47 : 355-359.
- [15] Hawley AR, Rowley G, Lough WJ, Chatham S (1992) Physical and chemical characterization of thermosoftened bases for molten filled hard gelatin capsule formulations. *Drug Dev Ind Pharm* 18 : 1719-1739.
- [16] Shah NH, Phuapradit W, Ahmed H (1996) Liquid/semi-solid filling in hard gelatin capsules : formulation and processing considerations. *Bull Tech Gattefossé* 89 : 27-37.
- [17] Baykara T, Yüksel N (1992) The preparation of prolonged action formulations in the form of semi-solid matrix into hard gelatin capsules of oxprenolol. II. Thixocap method. *Drug Dev Ind Pharm* 18 : 233-243.

INFLUENCE DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES SUR LES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DES SUSPENSIONS CONCENTREES DE KAOLIN EN MILIEU AQUEUX

N. Fourati et D. Léger

Laboratoire des Matériaux Minéraux, Conservatoire National des arts et Métiers,
292 Rue Saint Martin, 75141 Paris cedex 03, FRANCE

Z. Fakhfakh

Faculté des Sciences de Sfax, Département de Physique
Route de Soukra, 3038 Sfax, TUNISIE

Résumé

Notre étude entreprise à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée porte sur l'analyse du comportement rhéologique en mode écoulement de suspensions aqueuses concentrées de kaolin. Ce comportement dépend pour une large part de la nature morphologique fortement anisotrope de ces particules mais aussi de leur charge de bord et de face qui varient notamment en fonction du pH et la force ionique. L'allure des rhéogrammes d'écoulement et les variations des seuils associés renseignent donc sur les modes d'association et la nature des liaisons interparticulaires. L'évolution des seuils en fonction du pH est caractérisée par une alternance de pics et de creux que l'on peut attribuer à un passage progressif du mode d'association bord-face au mode bord-bord. La variation des seuils en fonction de la force ionique passe par un maximum dans un intervalle de concentration en électrolyte où la floculation est maximale. Ce phénomène s'explique par une transition progressive de la nature des forces interparticulaires, d'un état collectif à un état localisé. L'analyse des rhéogrammes d'écoulement à très faible gradient de vitesse corrobore cette interprétation.

Abstract

The study of the rheological behaviour in the flow mode of concentrated aqueous suspensions of kaolin was carried out with a stress-controlled rheometer. This rheological behaviour is largely influenced by the extremely anisotropic shape of the particles. It depends also on the face and edge charges which vary with the pH and the ionic strength. The look of the flow curves and the variations of the associated yield stresses give an idea on the interparticle modes of association and that of their bounds. The evolution of yield stresses as a function of pH is characterised by the presence of picks and hollows attributed to the progressive transition from the face-edge to the edge-edge interparticle mode of association. The variation of yield stresses as a function of the ionic strength reaches a maximum in a well-defined range of the electrolyte concentration where the floculation is promoted. This is explained by a progressive transition of the nature of the interparticle forces from a collective state to a localized one. This interpretation is corroborated by the analysis of the flow curves at very low shear rates.

I - Introduction

Les Kaolins sont des aluminosilicates hydratés qui se présentent sous la forme de particules lamellaires hexagonales résultant de l'empilement de feuillets élémentaires constitués d'une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'alumine. La cohésion entre feuillets est assurée par des liaisons hydrogène stables (Ref. 1). Les surfaces basales (faces) portent des charges négatives qui proviennent de substitutions dans les couches octaédriques et tétraédriques. En conséquence, leur potentiel de surface est dépendant de la force ionique car la densité de charge superficielle est constante. Les surfaces latérales (bords) présentent deux types de sites d'adsorption : SiOH et AlOH dont les points de charge nulles (PCN) ont des valeurs différentes : 2 à 3 pour la silice et 9 pour l'alumine. Des charges à la fois positives et négatives peuvent donc exister sur les bords entre pH 3 et pH 9. Le potentiel de surface des bords est déterminé par le pH

La structure microscopique des suspensions aqueuses de kaolin peut à priori être décrite dans le cadre de la théorie D. L. V. O. ⁽¹⁾ (Refs. 2 et 3) qui prend en compte la géométrie des particules en interaction via le solvant, les forces attractives de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les doubles couches électriques de Stern-Grahame formées à la surface des particules. On admet généralement (Ref. 4) que dans l'état floculé, les particules s'agrègent en une structure continue de type 'château de cartes' qui dépend étroitement des modes d'association bord-face et bord-bord.

Dans cet article, nous analysons le comportement de ces suspensions par le biais de mesures rhéologiques en mode écoulement, sans pré-cisaillement donc sans destruction préalable du matériau. Dans une première partie nous analysons les anomalies observées dans les rhéogrammes à savoir l'existence d'une phase transitoire marquée par des oscillations, suivie d'une rhéofluidification puis d'un comportement rhéologique apparemment antithixotrope aux forts cisaillements. En étudiant ensuite la variation progressive des seuils d'écoulement en fonction du pH à force ionique constante, nous mettons en évidence l'existence de différents modes d'association des particules avant le point isoélectrique des bords (PIB) que nous avons déterminé au préalable. L'influence de la force ionique est étudiée en dernier lieu. Il apparaît qu'avant le PIB, son augmentation entraîne d'abord un accroissement des valeurs des seuils d'écoulement puis ensuite leur diminution. Ce résultat, qui est nouveau par rapport à des travaux antérieurs (Ref. 5), peut s'interpréter par la prise en compte du caractère collectif ou localisé des forces d'interactions entre les doubles couches (Ref. 6).

II - Préparation du kaolin

Le Kaolin d'Arvor utilisé dans cette étude est initialement aggloméré sous forme de granules de diamètre de l'ordre du cm. Une délamination pendant 3 mn à l'aide d'un broyeur à couteaux en a produit une poudre d'un diamètre moyen inférieur à 10 μm . L'analyse chimique et minéralogique indique une phase majoritaire en kaolinite (92,5 à 93%) associée à de la muscovite β (6,5 à 7%) pour une composition moyenne de 47,5% de silice et 37,6% d'alumine. Afin d'avoir un kaolin monosodique nous avons procédé comme suit : une première dispersion est effectuée dans une solution molaire d'hydroxyde de sodium à laquelle est ajoutée une solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 à 9% à raison de 1ml pour 100g d'argile. Cette suspension est laissée au repos une semaine afin de bien éliminer les résidus organiques puis centrifugée à 5000 tours/mn pendant 10 mn. Le sédiment récupéré est remis dans une solution de NaCl 10^{-3}M pendant 24 heures afin d'optimiser l'échange ionique

⁽¹⁾ Derjaguin, Landau, Vervy et Overbeek.

sivant $\text{Kaolin-H} + \text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Kaolin-Na} + \text{H}^+$. L'argile récupérée par une nouvelle centrifugation subit finalement 5 cycles de lavage avec une solution de $\text{NaCl } 10^{-4} \text{ M}$ (électrolyte indifférent) puis elle est mise à sécher dans une étuve à 120°C .

III - Appareillage et méthode expérimentale.

L'appareil employé dans notre étude est un rhéomètre rotatif plan cône à contrainte imposée (TA Instruments CSL_{100}^2). La tête de mesure a été équipée d'un cône en acier inoxydable de $2^\circ 00' 29''$ d'ouverture et de 6 cm de diamètre pour un entrefer de $65 \mu\text{m}$ ce qui autorise l'étude de particules de diamètre maximal $10 \mu\text{m}$. La gamme de contrainte applicable va de $8 \cdot 10^{-3}$ à 175 Pa . L'échantillon est maintenu à température constante (20°C) grâce à un plan thermostaté par des diodes à effet Peltier.

Afin d'obtenir des caractéristiques reproductibles, les échantillons de poudre ont tous été prélevés dans un même lot, puis ont subi un délaminage pendant 3 minutes. Le diamètre médian des particules est de $5.13 \mu\text{m}$. Les suspensions ont été préparées avec de l'eau ultra pure selon le protocole suivant : - dégazage de la poudre dans une enceinte à vide munie d'une pompe à eau ; - imbibition puis homogénéisation durant 20 mn sous vide à l'aide d'un agitateur magnétique; - mise au repos dans un bain thermostaté ($20 \pm 0,05^\circ\text{C}$) pendant 20 mn.

IV. Résultats expérimentaux

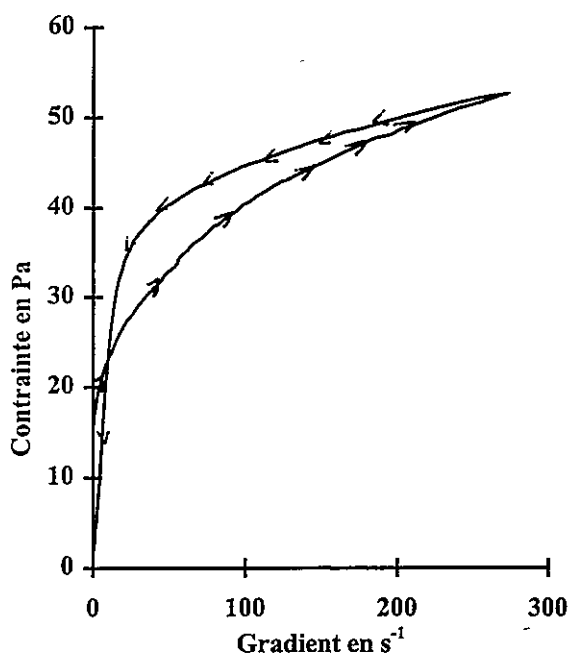


Fig.1 : Courbe d'écoulement d'une suspension aqueuse concentrée de kaolin. (pH=5,8. Force ionique= 10^{-2} M)

Les résultats présentés concernent des essais d'écoulement effectués sur des suspensions aqueuses fraîchement préparées ($C = 40\%$ en poids de matière sèche). Les rhéogrammes $\tau = f(\dot{\epsilon})$ enregistrés² correspondent à des cycles de charge - décharge appliquées de 0 à 40 Pa pendant 2 mn, et inversement.

IV - 1 - Anomalies des rhéogrammes d'écoulement en milieu acide

En milieu acide les suspensions sont floculées. Les rhéogrammes en charge présentent systématiquement un seuil d'écoulement suivi par une rhéofluidification (fig. 1). Le comportement rhéologique global dépend de la valeur de la vitesse de cisaillement $\dot{\epsilon}$ atteinte. A faible cisaillement, on observe un caractère rhéologique thixotrope qui se manifeste par l'existence d'une boucle dextrogyre sur le graphe $\tau = f(\dot{\epsilon})$. A fort cisaillement, le comportement rhéologique est apparemment antithixotrope (boucle lévogyre). Un examen plus fin des courbes de charge aux très faibles

² τ est la contrainte de cisaillement appliquée et $\dot{\epsilon}$ est la vitesse de cisaillement

vitesse de cisaillement ($\dot{\epsilon} \leq 0.025 \text{ s}^{-1}$) révèle la présence d'oscillations (fig. 2) lorsque la force ionique du milieu est faible et n'accède pas 10^{-3} M . Pour des forces ioniques plus élevées, on n'observe plus d'oscillations quelle que soit la valeur de $\dot{\epsilon}$.

IV - 2 - Influence du pH

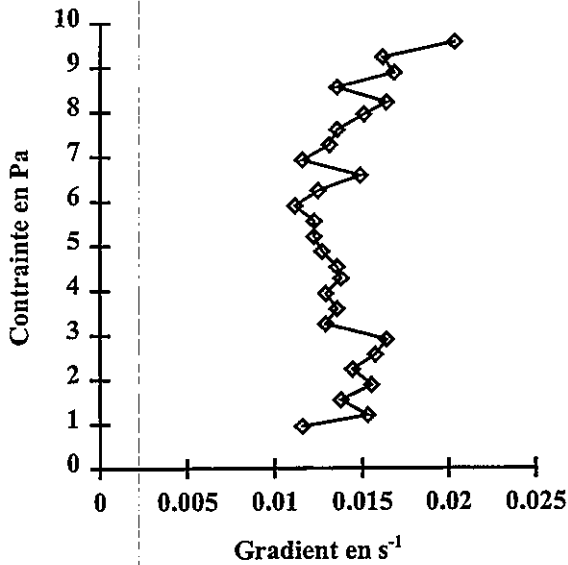


Fig.2 : Courbe d'écoulement à faible force ionique et aux faibles gradients. (pH=7,1 . Force ionique = 10^{-3} M)

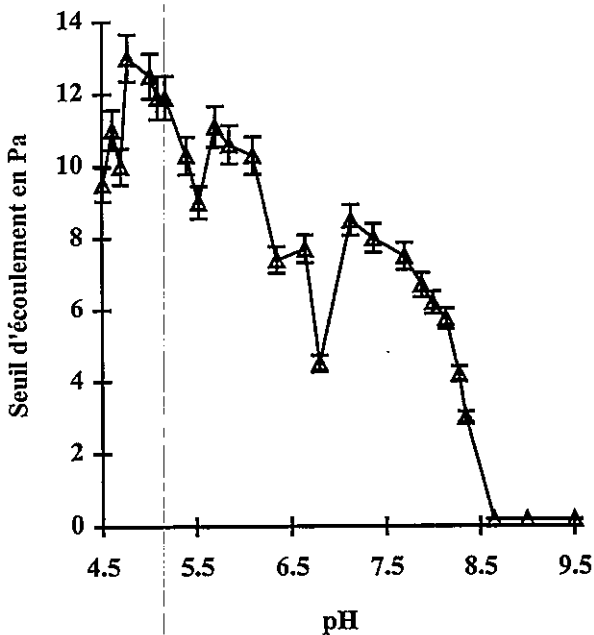


Fig. 3 Evolution des seuils d'écoulement en fonction du pH pour une force ionique constante égale à 10^{-2} M

Afin d'étudier la variation des seuils en fonction du pH pour une concentration en électrolyte indifférent donnée on a préparé des suspensions contenant 10g de kaolin sodique et 15 ml d'une solution mixte formée d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorure de sodium à même molarité. Afin de balayer la gamme des pH acides, on substitue progressivement un volume de solution saline (1 cm^3) par le même volume de solution acide. Dans le domaine basique, on opère de la même façon en remplaçant l'acide chlorhydrique par une solution de NaOH. Le calcul de la force ionique se fait selon la formule $I = \frac{1}{2} \sum_i C_i Z_i^2$ où C_i représente la concentration de l'ion i en mol/l et Z_i la valence de cet ion. Dans notre cas, elle correspond à la molarité de l'électrolyte monovalent NaCl.

La fig. 3 représente l'évolution des seuils en fonction du pH pour I fixée à 10^{-2} M . Le maximum est atteint à $\text{pH} \approx 4.9$ donc dans le domaine compris entre les PCN des sites tétraédriques et octaédriques. Les faces sont chargées négativement et les bords sont positifs. les particules sont associées préférentiellement selon le mode bord - face qui les lie fortement l'une à l'autre. Pour des valeurs de pH comprises entre 4.9 et 7.5, le graphe présente une succession de pics et de creux ce qui laisse supposer des modifications dans les modes d'association. Au delà de $\text{pH} = 7.5$, les seuils chutent brusquement et finissent par avoir des valeurs extrêmement faibles en milieu basique ($\text{pH} \approx 9$) où on atteint la défloculation totale de la suspension. Le tracé d'un réseau de courbes analogues à différentes forces ioniques (fig. 4) montre que ces courbes se croisent en un point d'abscisse 7.4 ± 0.5 . Ce point indépendant de la force ionique correspond au point isoélectrique des bords (Ref. 5).

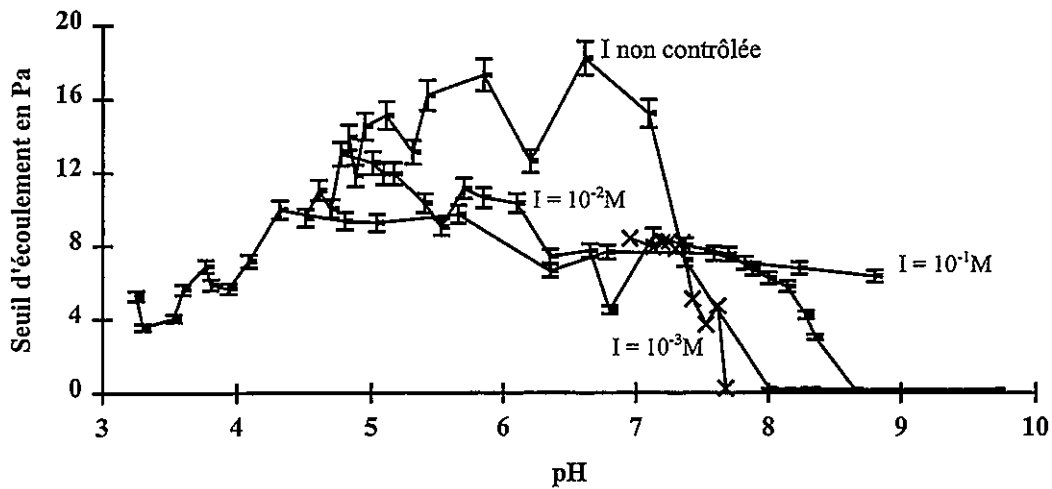


Fig. 4 Evolution des seuils d'écoulement en fonction du pH à différentes forces ioniques I

L'examen de la fig.4 révèle qu'avant ce point tous les graphes présentent des pics et des creux mais à des pH différents. La force ionique influence donc les valeurs des seuils mais ne favorise pas ou ne supprime pas un mode d'association par rapport aux autres.

IV - 3 - Influence de la force ionique

L'influence du contenu ionique sur le comportement rhéologique a été étudié en se fondant sur les résultats présentés dans les figures 4 et 5. La fig. 4 montre clairement qu'après le PIB, soit 7.4 ± 0.5 , et pour un pH fixé, une augmentation de la force ionique du milieu entraîne un accroissement des seuils d'écoulement, résultat en parfait accord avec l'étude antérieure de Rand et Melton (Ref. 5). Par contre les phénomènes sont beaucoup plus complexes avant ce point où la suspension est floculée.

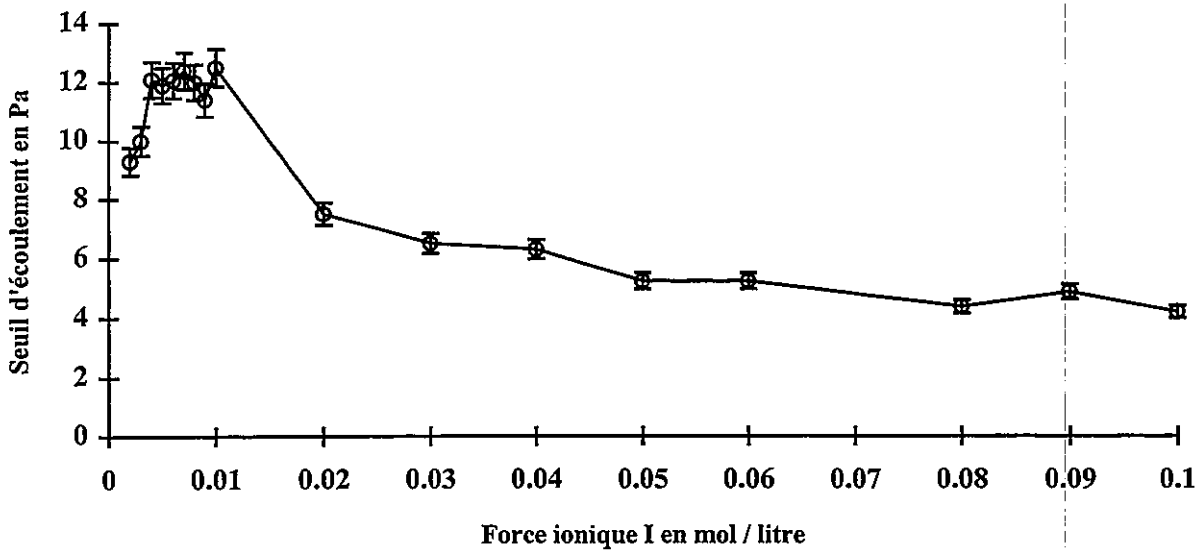


Fig. 5 Evolution des seuils d'écoulement en fonction de la force ionique avant le point isoélectrique des bords ($4 < \text{pH} < 6$)

La fig. 5 montre l'évolution des seuils d'écoulement en fonction de la force ionique dans un intervalle de pH variant de 4 à 6 c'est-à-dire avant le PIB. Cette évolution n'est pas monotone mais au contraire un maximum est atteint dans un intervalle allant de $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ à 10^{-2} M . Ensuite les seuils diminuent régulièrement au fur et à mesure que la force ionique augmente.

V - Interprétations

V-1 - Anomalies des rhéogrammes d'écoulement

Les propriétés de surface des particules de kaolin et leur morphologie ont une grande importance pour la compréhension des anomalies fréquemment observées dans le comportement rhéologique de leurs suspensions (Ref. 7). Le comportement rhéofluidifiant (fig.1) est généralement attribué à la désagrégation progressive de la suspension floculée puis à l'alignement des particules (Ref. 8). Il faut cependant noter que le comportement en charge et en décharge est complexe puisqu'il dépend d'une part de la valeur de $\dot{\epsilon}$ atteinte et d'autre part de la force ionique du milieu et du pH. A faible cisaillement on observe bien un caractère rhéologique thixotrope (fig. 1) qui indique le passage réversible d'un état structuré à un état déstructuré. Les agrégats se brisent progressivement libérant des floccs de plus en plus petit qui dans le même temps reforment entre eux des liaisons avec un temps d'agrégation t_a . Ceci conduit à un état d'équilibre dynamique qui se manifeste par l'existence d'oscillations dans le rhéogramme $\tau = f(\dot{\epsilon})$ (fig. 2). Un tel comportement a déjà été observé sur des suspensions fraîches de bentonite (Ref. 9). Le fait que ces oscillations n'apparaissent qu'à faible force ionique peut être expliqué comme suit : les doubles couches électriques sont épaisses, la liaison électrostatique entre les particules a un caractère collectif et donc le temps t_a est élevé. Comparé au temps caractéristique $t_c \approx 1/\dot{\epsilon}$, les oscillations ne seront visibles que pour $t_a \approx t_c$. A forte force ionique les doubles couches sont compressées, les liaisons sont localisées et peuvent se reformer rapidement. Dans ce cas $t_a \ll t_c$ et sous charge, la suspension se modifie mais de manière homogène. Les rhéogrammes sont par conséquent continus. A fort cisaillement $t_a \gg t_c$ l'équilibre dynamique se déplace dans le sens d'une rupture rapide et continue des agrégats, ce qui conduit à une forte individualisation des particules leur conférant aussi une forte capacité d'association. Ceci peut à priori expliquer le comportement rhéologique apparemment antithixotrope (fig. 1) rhéoépaississant à la transition charge-décharge (Ref. 7).

V-2 - Influence du pH

Les variations des seuils d'écoulement en fonction du pH (figs. 3 et 4) reflètent les différents modes d'association interparticulaires. Aux faibles valeurs de pH une forte attraction électrostatique bord-face permet aux particules de s'approcher suffisamment les unes des autres. Les forces attractives de Van der Waals deviennent opérantes ce qui conduit à la formation d'une structure continue de type « château de cartes » caractérisée par une valeur élevée du seuil autour de $\text{pH} \approx 5$ (Fig. 3).

Le point isoélectrique des bords que nous avons déterminé par la méthode de Rand et Melton (Ref. 5) correspond à un pH d'environ 7,4, valeur en accord avec les données de la littérature (Refs. 10-12). En ce point les particules ont une charge de bord nulle. Il est admis que le mode d'association bord-bord y est prépondérant (Ref. 4), ce que nous attribuons à une attraction interparticulaire d'origine dipolaire qui engendre une structure continue bien développée autour de $\text{pH} \approx 7,4$ (PIB). La diminution de l'interaction bord-face par neutralisation des bords et le développement de chaînes dipolaires au voisinage du PIB explique le creux principal à $\text{pH} \approx 7$ (Fig. 3). Les oscillations de seuil entre $\text{pH} \approx 5$ et $\text{pH} \approx 7,4$ correspondent

à des modifications structurales qui font passer du mode bord-face continu au mode bord-bord continu. Après le PIB les seuils chutent brusquement et finissent par devenir presque nuls lorsque le pH avoisine 9, valeur à partir de laquelle les bords deviennent négatifs. La suspension est complètement défloculée.

V - 2 - Influence de la force ionique

D'après les travaux de Rand et Melton (Ref. 5), l'influence croissante de la force ionique I sur la stabilité des suspensions aqueuses de kaolin entraîne une diminution des seuils avant le PIB et leur augmentation après. Nos résultats (fig. 5) indiquent un comportement plus complexe avant le PIB, marqué par un seuil maximal dans le domaine $4.10^{-3} - 10^{-2} M$. Notre interprétation est la suivante : pour $I \approx 10^{-2}$, la force ionique est forte et la compression des doubles couches importantes ce qui favorise les forces attractives de Van-der-Waals ajoutées à l'interaction bord-face. Le seuil est élevé. Au delà une augmentation de I ne provoque plus le rapprochement des particules mais écrante les charges de bords et de faces ; le seuil diminue avec I . Au contraire, en deçà de $I \approx 4.10^{-3}$ le seuil augmente avec I . Un tel comportement a déjà été observé, par Pignon *et al* (Ref. 6) sur des gels de laponite. Ces auteurs ont conclu à ce que « l'augmentation du contenu ionique de l'eau entraîne une densification de la structure aux échelles de longueur de l'ordre du micron et un durcissement de la consistance des gels ». Dans notre cas nous avons déjà mentionné qu'à faible force ionique la liaison interparticulaire est de type collectif. L'augmentation de I génère une compression des doubles couches électriques, donc favorise les interactions de Van-der-Waals. De plus le caractère localisé des liaisons augmente et avec lui la capacité de réassociation des particules et des agrégats libérés par le cisaillement. Ces deux circonstances font que le seuil augmente avec I .

Conclusion

L'étude du comportement rhéologique de suspensions aqueuses concentrées de Kaolin par le biais des rhéogrammes d'écoulement nous a permis d'analyser leur comportement microstructural sous charge et la nature des liaisons interparticulaires en fonction des deux paramètres physico-chimiques qui sont le pH et la force ionique I . La microstructure de ces suspensions est essentiellement régie par l'existence des charges de bord et de faces qui dépendent étroitement du pH pour les premières et de I pour les secondes. La variation des seuils d'écoulement en fonction du pH est caractérisée par une alternance de pics et de creux qui traduisent le passage progressif d'une association bord-face continue à une association bord-bord qui se développe notablement au point isoélectrique des bords par liaison dipolaire. A pH acide, la courbe de variation des seuils en fonction de la force ionique n'est pas monotone mais passe par un maximum dans un domaine bien défini. Ce comportement peut être attribué à la modification progressive de la nature des liaisons interparticulaires qui passe d'un état globalement collectif à un état individualisé et localisé. L'analyse fine des rhéogrammes d'écoulement à faible gradient de vitesse corrobore cette interprétation.

Bibliographie

- (1) G. Baudet, *Les mécanismes de la défloculation*, L'industrie Céramique, N° 753, 9/81, pp 627-634.
- (2) Deryaguin B. V., *Trans. Faraday Soc.* **36**, 203, 730, (1940); Deryaguin B. V. and Landau L., *Acta Physicochim.*, U.R.S.S. **14**, 633, (1941); *J. Expt. Theor. Phys.* (in Russian) **11**, 802 (1941); **15**, 662, (1945).

- (3) Verwey E. J. W., Chem. Weekbl. **39**, 563 (1942) (in Dutch); Philips Res. Rep. **1**, 33 (1945); Verwey E. J. W. and Overbeek J. Th. G., Trans. Faraday Soc. **42B**, 117 (1946); Verwey E. J. W. and Overbeek J. Th. G., *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- (4) B. A. Flegmann, J. W. Goodwin and R. H. Ottevil, Proc. Brit. Ceram. Soc., **13**, 31 (1969).
- (5) B. Rand and I. E. Melton, *Particle interactions in aqueous kaolinite suspensions ; Effect of pH and electrolyte upon the mode of particle interaction in homonionic sodium kaolinite suspensions*, J. Col. Int. Sci. Vol 60, n° 2, (1977).
- (6) F. Pignon, A. magnin, J. M. Piau, *Influence des paramètres physicochimiques sur les propriétés rhéométriques et la structure des gels thixotropes d'argile*, Les Cahiers de Rhéologie, Vol XV, n°4, Octobre 1997.
- (7) N. Fourati, D. Léger et Z. Fakhfakh, *Etude de la défloculation de suspensions concentrées de kaolin en milieu aqueux. Cas des polyacrylates et des silicates de sodium*, Les Cahiers de Rhéologie, Vol XV, n°3, Mai 1998.
- (8) J. F. Quilfen, *Application de mesures rhéologiques à contrainte imposée à l'analyses des mécanismes de floculation du kaolin d'Arvor*, Mémoire d'ingénieur CNAM, Paris 1992
- (9) N. Güven, *Rheological aspect of aqueous smectite suspensions*. C.M.S. Workshop Lectures, Vol. 4, pp. 81-125, 1992.
- (10) A. S. Michaels, J. Boolger, J. Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **3**, 14, (1964).
- (11) S. Okuda, W. O. Williamson, Proceedings of the 12th National Conference on Clays and Clay Minerals, p223. Pergamon, Oxford, 1964.
- (12) N. Street, Aust. J. Chem, **9**, 457, (1956)

EVALUATION DE L'INJECTABILITE D'UN SUBSTITUT OSSEUX PHOSPHOCALCIQUE ASSOCIE A DES MICROPARTICULES MODELES DE POLY(ϵ -CAPROLACTONE)

P. IOOSS, A-M. LE RAY, G. GRIMANDI, C. MERLE.

Laboratoire de Pharmacie Galénique, UPRES EA 2159, Faculté de Pharmacie de Nantes, BP 53508, 44035 Nantes - France

RESUME : Des travaux récents ont montré l'intérêt de substituts osseux injectables, constitués d'un système biphasé associant une céramique phospho-calcique et un gel cellulosique. La charge minérale de ce matériau a été préalablement mise en forme par granulation humide et céramisation. Les grains de céramique obtenus ont été tamisés et la fraction de granulométrie comprise entre 80 et 200 μ m a été conservée.

Une forme galénique de type microparticules (MP) biodégradables de granulométrie identique à celle des grains de céramique phospho-calcique a été associée à ce matériau injectable. Ce choix a été basé sur l'hypothèse que l'association de MP de taille identique aux grains de BCP ne modifierait pas l'injectabilité du biomatériau. La poly(ϵ -caprolactone) a été choisie pour ses propriétés intéressantes en microencapsulation et pour sa biocompatibilité à l'origine de ses applications biomédicales (sutures résorbables de type Monocryl[®], Ethnor, France).

L'influence des MP sur les propriétés d'injectabilité du phosphate de calcium a été évaluée à l'aide d'un analyseur de texture.

Les résultats ont mis en évidence une amélioration de l'injectabilité du biomatériau quand la proportion de MP additionnée a été de l'ordre de 5 %, ainsi que la possibilité d'ajouter jusqu'à 45 % de MP sans altérer l'injectabilité de la préparation.

Ce travail a permis de montrer la faisabilité d'introduire des MP biodégradables de poly(ϵ -caprolactone) dans un biomatériau injectable biphasé, constitué de grains de phosphate de calcium et d'un hydrogel d'hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC). L'intérêt ultérieur de cette addition sera la libération contrôlée d'agents thérapeutiques encapsulés dans des MP, associées au biomatériau phospho calcique.

ABSTRACT : Recent works demonstrated the interest of injectable bone substitutes, biphasic systems, with calcium phosphate ceramic and cellulosic gel. The mineral charge was prepared by wet granulation followed by thermic treatment. Ceramic granules were sieved in order to obtain 80 - 200 μ m fraction.

Biodegradable microparticles (MP) of the same granulometry were associated with calcium phosphate ceramic granules. The hypothesis that led to this choice was that the association of MP and calcium phosphate granules will not modified the injectability if their granulometry are closed. The poly(ϵ -caprolactone) was choosen for its microencapsulation interesting properties and for its biocompatibility that permit to use in biomedical applications (Monocryl[®] resorbable sutures, Ethnor, France).

The MP influence on the calcium phosphate injectability properties was studied with a texture analyser.

Results shown that the biomaterial injectability was improved when 5 % MP were added and that until 45 %, MP can be associated to the material without any injectability reduction.

This work shows the feasibility to introduce poly(ϵ -caprolactone) biodegradable MP in a biphasic injectable biomaterial, made with calcium phosphate granules and hydroxypropylmethyl cellulose (HPMC). The final interest of this association will be to control drug release from MP associated with calcium phosphate.

I. INTRODUCTION

L'élaboration de matériaux synthétiques implantables de substitution osseuse connaît un essor considérable depuis quelques années. L'évolution tend vers une chirurgie moins invasive et est à l'origine du développement de substituts osseux directement injectables.

Des travaux récents menés au laboratoire ont montré l'intérêt d'une forme galénique injectable, constituée d'un système biphasé associant une céramique phosphocalcique et un gel cellulosique (1-3). La charge minérale de ce matériau a été préalablement mise en forme par granulation humide. Les grains de céramique obtenus ont été, après séchage et frittage, tamisés et la fraction de granulométrie comprise entre 80 et 200 μ m a été conservée. D'un point de vue galénique, ce matériau injectable se définit comme une pâte, car il s'agit d'une "préparation semi-solide contenant de fortes proportions de poudres dispersées dans une base" (4). L'administration de telles préparations par voie injectable présente un inconvénient

majeur qui est leur passage au travers d'une aiguille. En effet, plus la granulométrie de la charge minérale est importante, plus son administration à l'aide d'un système d'injection classique devient complexe.

L'adjonction de microparticules (MP) biodégradables à cette pâte injectable, pourrait présenter deux propriétés intéressantes : améliorer l'injectabilité de la pâte et/ou permettre la libération contrôlée d'agents thérapeutiques. En effet, de nombreux auteurs tentent actuellement d'associer divers principes actifs tels que des antibiotiques, des facteurs de croissance ou des anticancéreux à des substituts osseux. L'ajout de MP à un phosphate de calcium pourrait répondre à cet objectif. La poly(ϵ -caprolactone), polymère vecteur, a été retenue pour la fabrication des microparticules, en raison de ses propriétés intéressantes en microencapsulation (5-8) et de sa biocompatibilité (9, 10).

Le substitut osseux phosphocalcique injectable associé à des MP devient alors un système complexe et l'objectif de ce travail a été de vérifier son injectabilité.

II. MATERIEL ET METHODES

II-1. Préparation du biomatériau injectable

II-1-1. Phosphate de calcium biphasé

Une apatite déficiente en calcium a d'abord été synthétisée par hydrolyse d'une solution de phosphate dicalcique dihydraté (DCPD) (Merck Clévenot, France) en milieu alcalin. La poudre d'apatite déficiente a été mouillée par addition d'eau distillée, jusqu'à obtention d'une masse granulaire. Une granulation humide a alors été effectuée à l'aide d'un granulateur oscillant (Erweka AR 400 Aparatebau GmbH, Allemagne), en forçant le passage de cette masse au travers d'une grille dont l'ouverture de maille est de 1 mm. Les grains ainsi formés ont immédiatement été passés au travers d'une deuxième grille de 630 μ m d'ouverture de maille. Ils ont alors été mis à sécher 48 heures dans une étuve à 80 °C. L'apatite déficiente a ensuite été transformée en phosphate de calcium biphasé (BCP) par un traitement thermique dénommé céramisation (ou frittage), mis en oeuvre dans un four programmable (Vectar MRFS-818 P). Les grains ont été placés dans des creusets en silice déposés dans le four. La température a été augmentée de 30 °C par minute jusqu'à atteindre 1 050 °C. Un plateau a été maintenu durant 4 heures, puis la température est abaissée par paliers de 30 °C jusqu'à atteindre la température ambiante. Les grains de BCP ont enfin été placés sur une colonne de tamis superposés de diamètre de maille compris entre 500 et 40 μ m. Le tamisage a été réalisé à l'aide d'un tamiseur de type 03 502 (Fritsch Laborgerätebau, Allemagne) soumis à une agitation mécanique durant 20 minutes.

II-1-2. Formulation des microparticules de poly(ϵ -caprolactone)

Le polymère vecteur retenu a été la poly(ϵ -caprolactone) (Tone® P787, Union Carbide SA, France). Il est biodégradable, sa masse molaire moyenne est de 150 000 et sa température de transition vitreuse (T_g) de - 60 °C (8).

La méthode choisie pour la préparation des microparticules a été l'évaporation-extraction de solvant (11). Le schéma de formulation est représenté figure 1.

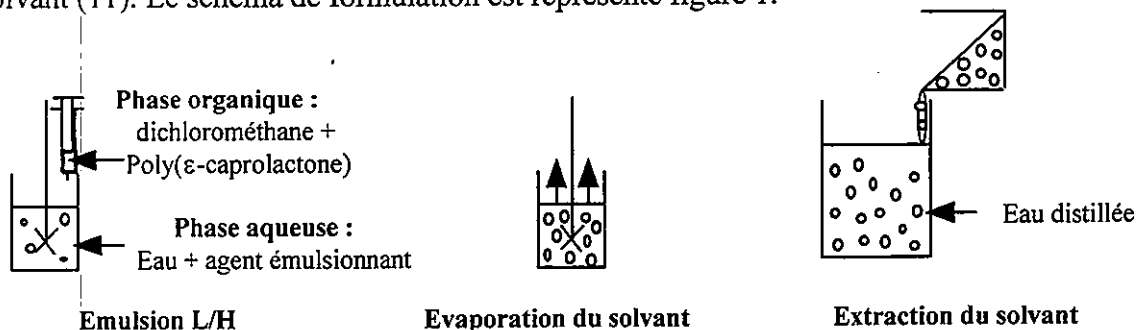


Figure 1 : Préparation des MP blanches par évaporation du solvant

Les différentes étapes de formation des MP ont été les suivantes :

- réalisation d'une émulsion : 1 g de poly(ϵ -caprolactone) a été dissous dans 11 ml de dichlorométhane Rectapur (Prolabo, France). Cette solution organique a été préparée directement dans une seringue en verre. Une fois le polymère dissous, elle a été placée 15

minutes à - 4 °C, puis ajoutée à la solution aqueuse contenant un agent émulsionnant (0,1125 %) dont la température est de + 4 °C. L'émulsion a été obtenue grâce à une agitation à vitesse constante (500 tpm), réalisée à l'aide d'un mélangeur de type Heidolph (Modèle RZR2101, Allemagne). Cette agitation a été maintenue durant 60 minutes, afin de permettre la diffusion du solvant, de la phase polymère vers la phase aqueuse, puis son évaporation à l'interface eau-air.

- extraction du dichlorométhane : l'émulsion a été versée dans un litre d'eau distillée. Cette étape est destinée à compléter l'élimination du solvant de la matrice polymère, afin de solidifier les MP et d'éviter leur reprise en masse après leur formation.

- filtration des MP : la suspension a été filtrée sur des préfiltres (GF/C Whatmann, Polylabo, France), sous vide, à l'aide d'un système de filtration Millipore® (Millipore, France). Les MP ont ensuite été lavées avec un litre d'eau distillée. La poudre blanche ainsi récupérée a été mise à sécher à température ambiante durant 24 heures à l'abri de la lumière.

II-1-3. Formulation du biomatériau injectable

Le biomatériau injectable témoin est formé de l'association de BCP granulé et d'un gel d'hydroxypropylméthyl cellulose (HPMC) (Méthocel® E4M Premium, Colorcon, France) à 2 % (m/m) dans les proportions suivantes (1-3) :

- gel aqueux d'HPMC : 50 % (m/m),
- BCP (granulométrie 80-200 µm) : 50 % (m/m).

L'association des MP de poly(ε-caprolactone) au matériau injectable témoin a été réalisée en ajoutant des volumes croissants de MP au BCP (5 à 50 % [V/V]) avant mélange avec le gel d'HPMC.

II-2. Caractérisation du biomatériau injectable

II-2-1. Grains de BCP

La granulométrie de la poudre de BCP a été évaluée par diffraction de la lumière en utilisant un granulomètre laser Coulter LS 230 (Coultronics, France). La poudre a été mise en suspension dans l'eau distillée contenue dans la cuve du granulomètre. Trois mesures successives ont été effectuées sur trois prises d'essai. Chaque mesure a été réalisée sur un temps de 180 secondes. Les résultats ont été exprimés en volume occupé par les MP d'un diamètre donné.

II-2-2. Caractérisation des MP de poly(ε-caprolactone)

La taille des MP a également été étudiée par granulométrie laser. Les MP ont été mises en suspension dans une solution constituée de 0,5 % de Méthocel® A15 LV Premium EP (Colorcon, France) et de 1 % de Tween® 80 (Cooper, France), puis laissées sous agitation pendant une heure. Ces émulsionnants sont destinés à assurer un bon mouillage et une bonne mise en suspension des MP, afin d'éviter la formation d'agglomérats. La poudre a ensuite été introduite dans la cuve du granulomètre. Le mode opératoire utilisé est identique à celui décrit précédemment, de même que l'expression des résultats.

II-2-3. Biomatériau injectable

II-2-3-1. Etude de stabilité des grains de BCP

Une analyse granulométrique a été effectuée sur la préparation injectable, pour vérifier l'intégrité des grains après mélange. Pour cela, 3 g de pâte ont été délayés dans 50 ml d'eau distillée, et soumis à une agitation régulière durant 90 minutes. La suspension de grains a alors été introduite dans la cuve du granulomètre et la mesure a été effectuée comme décrit précédemment. La moyenne des résultats obtenus avec trois prises d'essai a été comparée aux résultats granulométriques des grains de BCP avant réalisation du mélange.

II-2-3-2. Evaluation de l'injectabilité

Les propriétés d'injectabilité ont été étudiées à l'aide d'un analyseur de texture TA-XT2 (Rhéo, France) en deux étapes :

- des études préliminaires d'extrusion au travers d'orifices calibrés,

- des essais d'injectabilité au travers d'une aiguille dont le diamètre a été fixé en fonction des résultats d'extrusion.

II-2-3-2-1 Extrusion

Les principaux éléments utilisés lors des essais d'extrusion sont représentés figure 2.

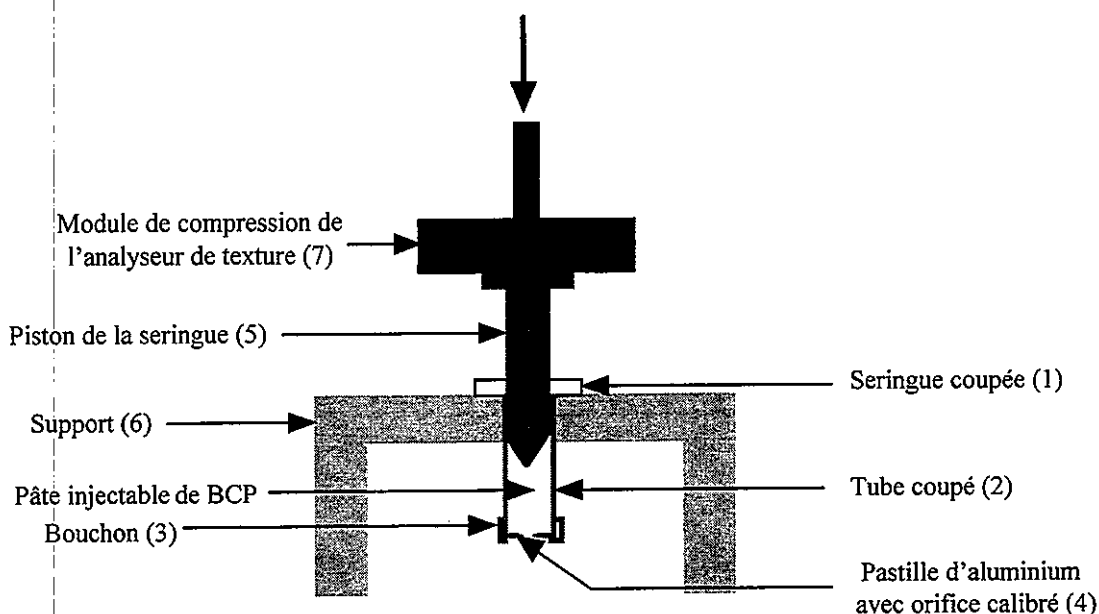


Figure 2 : Dispositif d'extrusion de la pâte au travers d'orifices calibrés

Le matériau injectable a été préparé extemporanément et introduit dans une seringue 3 pièces de 5 ml (1) (B. Braun Médical, France), coupée à 10 mm de son extrémité distale. Cette dernière a été glissée dans un tube de polypropylène de 15 ml (2) (Falcon®, Polylabo, France) dont l'extrémité est également coupée. Le bouchon du tube (3) a été perforé sur 80 mm de diamètre environ et utilisé pour maintenir des rondelles d'aluminium (4) percées d'orifices de 1,0, 1,5, 2,0, 3,0, 4,0, 4,5 et 5,0 mm de diamètre. Ce dispositif a été maintenu piston (5) vers le haut et positionné perpendiculairement au support (6) de l'appareil. Le bras du texturomètre (7) applique une pression verticale sur le piston de la seringue, permettant l'extrusion du mélange au travers de l'orifice de la rondelle d'aluminium. L'analyseur de texture enregistre la force appliquée sur le piston lors de son déplacement, pour maintenir une vitesse de déplacement constante de 0,1 mm/s. Le déplacement total du piston a été de 20 mm. Chaque essai a été réalisé trois fois et chaque courbe correspond à la moyenne de trois enregistrements. Les résultats obtenus ont été exprimés par la force appliquée (en g) en fonction du déplacement (en mm).

II-2-3-2-2. Injectabilité

Le matériau injectable, préparé extemporanément, a été introduit dans une seringue trois pièces à embout centré de 5 ml (Becton-Dickinson, France), munie d'une aiguille de 1,6 mm de diamètre intérieur et 7,5 cm de long, dont le biseau a été supprimé. La seringue a été maintenue aiguille vers le bas, et positionnée perpendiculairement au plan de l'appareil. Le principe de la mesure a été le même que précédemment décrit pour les essais d'extrusion. Cet essai a ensuite été renouvelé avec des préparations contenant des MP "blanches" de diamètre moyen $168 \pm 55 \mu\text{m}$ (60 % de particule entre 80 et 200 μm) en quantités croissantes. Les résultats obtenus ont été exprimés de façon identique aux essais précédents.

III. RESULTATS

III-1. Caractérisation du phosphate de calcium biphasé

La taille moyenne des grains avant leur mélange avec le gel d'HPMC est de $168,4 \pm 60,3 \mu\text{m}$ (CV = 35,8 %). Le pourcentage moyen de particules de diamètre compris entre 80 et 200 μm est de $67,03 \pm 0,47 \%$. Après leur mélange avec le gel d'HPMC, la taille des grains de

BPC est de $155,2 \pm 71,4 \mu\text{m}$ (CV = 46,0 %). Le pourcentage moyen de particules de diamètre compris entre 80 et 200 μm est de $60,26 \pm 1,87 \%$.

III-2. Caractérisation des microparticules de poly(ϵ -caprolactone)

Le diamètre moyen des MP est de $167,6 \pm 55,5 \mu\text{m}$ (CV = 33 %), avec un pourcentage moyen de MP dans la classe granulométrique 80-200 μm de $60,26 \pm 2,29 \%$.

III-3. Injectabilité de l'association BCP/microparticules

Les résultats d'extrusion de la pâte sont présentés figure 3.

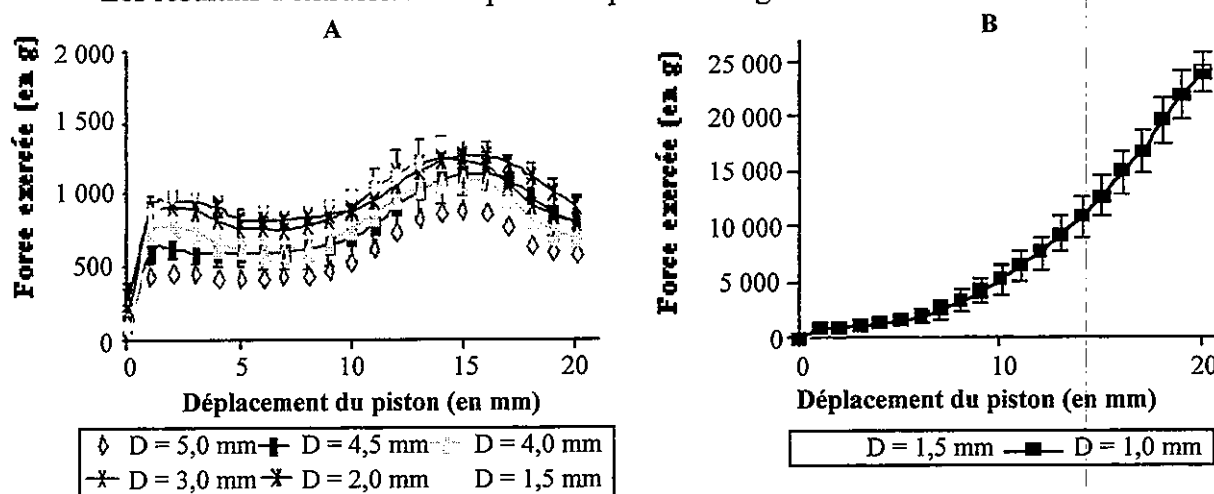


Figure 3 : Profils d'extrusion du biomatériau injectable témoin au travers d'orifices calibrés de diamètres D compris entre 5,0 et 1,5 mm (A) et entre 1,5 et 1,0 mm (B).

L'extrusion du matériau injectable est possible au travers d'orifices de diamètres compris entre 5,0 et 1,5 mm. Lorsque ce diamètre est réduit à 1,0 mm il y a un blocage complet de la préparation et la force appliquée augmente continuellement jusqu'à une valeur d'environ 25 kg.

Les résultats d'injectabilité sont présentés figure 4.

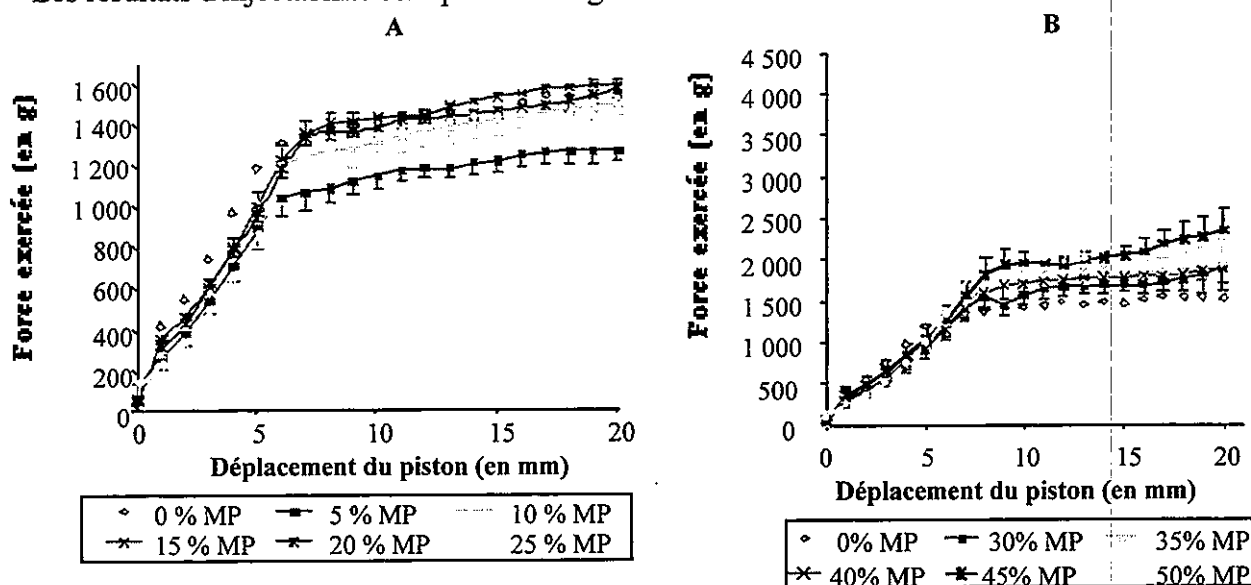


Figure 4 : Profils d'injectabilité de la pâte avec ou sans addition de MP dans des proportions comprises entre 0 et 50 %.

L'addition de 5 % de MP permet d'améliorer l'injectabilité du BCP. Lorsque les quantités de MP associées au matériau sont comprises entre 10 et 25 %, il n'y a pas de modification notable de l'injectabilité par rapport au témoin sans MP. L'association de 30 à 45 % de MP

permet d'obtenir des profils d'injectabilité proches, la force nécessaire à l'injection du mélange est néanmoins légèrement supérieure à celle obtenue pour le témoin de BCP seul. Enfin, pour 50 % de MP, la force nécessaire à l'injection augmente jusqu'à la fin de l'essai et le profil d'injectabilité se modifie.

IV. DISCUSSION

L'analyse granulométrique des grains de BCP utilisés pour la préparation du substitut osseux injectable montre une répartition monodispersée. La répartition granulométrique est homogène avec un écart type de 60,3 μm pour un diamètre moyen de 168,4 μm . Des essais préalables ont permis de déterminer les conditions opératoires nécessaires pour obtenir des MP d'un diamètre moyen de l'ordre 165 à 170 μm . La méthode de fabrication retenue a conduit à l'obtention de MP, associées au biomatériau injectable, d'un diamètre très proche de celui des grains de BCP puisque l'on observe une valeur de $167,6 \pm 55,5 \mu\text{m}$.

Les grains de BCP de la pâte injectable présentent une répartition granulométrique proche de celle obtenue sur les grains avant mélange. Il existe une réduction faible du diamètre moyen, un léger accroissement de l'écart type, ainsi qu'une diminution du pourcentage de grains de diamètre compris entre 80 et 200 μm . L'opération d'incorporation réalisée manuellement n'altère donc pas de façon importante les grains de BCP. La granulation humide réalisée sur l'apatite déficiente ainsi que le frittage permettent d'assurer une cohésion suffisante des grains.

Les conditions opératoires utilisées pour les essais d'extrusion et d'injectabilité (vitesse de déplacement du piston, volume à injecter) ont été choisies à partir de résultats préliminaires. L'extrusion permet de s'assurer qu'il est possible de faire passer le matériau au travers d'un trou calibré. L'injectabilité correspond au passage de la préparation au travers d'un tube, représenté par une aiguille ou un trocard. Il semble logique de penser que, par rapport à l'extrusion, l'injection du mélange au travers d'une aiguille va s'accompagner d'une augmentation de la contrainte, proportionnelle à sa longueur. En effet, lors de la progression du matériau le long de l'aiguille, il existe une augmentation des forces de frottement de la pâte sur les parois de cette aiguille. L'extrusion est donc un prérequis indispensable pour pouvoir réaliser ultérieurement une injection dans de bonnes conditions. Elle permet de modéliser le passage brutal du matériau d'un diamètre large (tel que le corps d'un injecteur) à un diamètre nettement inférieur (tel que l'entrée d'une aiguille ou d'un trocard). Les courbes de la figure 3 mettent en évidence une bonne extrusion du matériau injectable au travers de trous calibrés de diamètre compris entre 5 et 1,5 mm. En effet, toutes ces courbes présentent un plateau, prouvant qu'il n'existe pas d'augmentation de la contrainte. A l'inverse, les résultats obtenus lors de l'extrusion du mélange injectable au travers d'un trou de 1 mm de diamètre, montrent un accroissement constant et important de la force appliquée. Cette augmentation traduit un blocage des grains dans la seringue, puisque seule une partie du gel constituant le biomatériau injectable passe au travers de l'orifice. Ces essais montrent que le système d'injection utilisé doit avoir un diamètre interne supérieur à 1,5 mm. Ils ont permis de définir un système pour modéliser l'influence des MP sur les propriétés rhéologiques du matériau injectable. Il est constitué d'une seringue munie d'une aiguille dont le diamètre interne est de 1,6 mm pour 7,5 cm de longueur. Ces dimensions sont compatibles avec une utilisation clinique ultérieure de la pâte comme matériau de comblement osseux destiné, par exemple, à une chirurgie percutanée au niveau du rachis.

La courbe obtenue lors de l'injection de la pâte avec ce système (figure 4) présente une augmentation de la contrainte jusque vers 9 mm suivie d'un point d'inflexion et d'un plateau. Ces 9 mm correspondent à la progression du piston nécessaire pour remplir l'aiguille de biomatériau (volume mort). Durant ce remplissage, la contrainte augmente, traduisant une augmentation des forces de frottement dans l'aiguille. Puis, le matériau sort de l'aiguille (point d'inflexion) et les forces s'équilibrent (plateau).

L'addition de 5 % de MP à la préparation injectable améliore son injectabilité. Une des hypothèses avancée pour expliquer cet effet est que la forme sphérique des MP peut permettre d'améliorer les propriétés d'écoulement des grains de BCP au sein du mélange. L'association de quantités de MP comprises entre 10 et 25 % ne permet pas de reproduire cet effet. En revanche, elle n'altère pas non plus l'injectabilité de la préparation. En effet, toutes les courbes obtenues (figure 4A) présentent des caractéristiques identiques à celles sans MP (augmentation initiale de la contrainte, point d'inflexion et plateau). L'addition de 30 à 45 % de MP (figure 4B), nécessite d'augmenter la force à appliquer pour maintenir la vitesse de déplacement du piston constante. Toutefois le profil des courbes ne semble pas modifié, et les

trois phases décrites lors de l'utilisation de matériau injectable sans MP sont respectées (augmentation initiale de la contrainte, point d'inflexion et plateau). Cette addition de MP de poly(ϵ -caprolactone) n'entrave donc pas l'injectabilité de la pâte, mais il semble néanmoins que 45 % de MP soit le volume maximal que l'on puisse associer au matériau injectable. En effet, au delà de 45 % de MP le profil observé se modifie : après une brève diminution de la contrainte au point d'inflexion, celle-ci augmente jusqu'à l'arrêt de l'essai. Cette augmentation pourrait être le reflet d'une séparation entre phase liquide et phase solide consécutive à un colmatage. L'injection du gel plus rapide que celle des grains de BCP serait alors à l'origine d'une augmentation de la concentration de charges dans la seringue, nécessitant d'augmenter la force exercée pour maintenir la vitesse de déplacement du piston constante. L'addition de MP de poly(ϵ -caprolactone) au biomatériau injectable permet d'atteindre deux objectifs :

- amélioration de l'injectabilité si la quantité des MP associée est inférieure à 5 %,
- administration de principe actif pour des quantités de MP associées pouvant atteindre 45 %.

CONCLUSION

Ce travail a permis de montrer la faisabilité d'introduire des MP biodégradables de poly(ϵ -caprolactone) dans un biomatériau injectable biphasé, constitué de grains de phosphate de calcium et d'un hydrogel d'HPMC. Des essais d'injectabilité du biomatériau associé à des MP ont évalués l'influence de ces MP sur les propriétés rhéologique de la pâte injectable. En effet, les MP permettent soit d'améliorer son injectabilité quand la proportion additionnée est de l'ordre de 5 %, soit d'associer un principe actif au phosphate de calcium sans altérer l'injectabilité pour des quantités de MP allant jusqu'à 45 %.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Daculsi G., Weiss P., Delécrin J., Grimandi G., Passuti N. Composition pour biomatériau : procédés de préparation. Brevet CNRS WO 95/21634 du 17 août 1995.
- 2 Grimandi G., Weiss P., Millot F., Daculsi G. *In vitro* evaluation of a new injectable calcium phosphate material. J. Biomed. Mater. Res., 1998, 39, 660-666.
- 3 Weiss P., Grimandi G. Substituts osseux injectables. In Passuti N., Les cahiers de la SOFCOT, 1996, 57, 42-51.
- 4 Le Hir A. Pharmacie galénique : bonnes pratiques de fabrication des médicaments. 1997, 7^e édition, Masson Ed., Paris.
- 5 Engelberg I., Kohn J. Physico-mechanical properties of degradable polymers used in medical applications : a comparative study. Biomaterials, 1991, 12, 4, 292-304.
- 6 Aftabrouchard C., Doelker E. Méthode de préparation des microparticules biodégradables chargées en principes actifs hydrosolubles. STP Pharma Sci., 1992, 2, 5, 365- 380.
- 7 Dubernet-Prudhon C., Benoit J. P., Duchêne D. Préparation et caractérisation de microsphères de Nitrofurantoïne. Comptes rendus du 4^e Congrès International de Technologie Pharmaceutique, 1986, II, 173-182.
- 8 Dubernet C., Benoit J. P., Couarraze G., Duchêne D. Microencapsulation of nitrofurantoin in poly(ϵ -caprolactone) : tableting and *in vitro* release studies. Int. J. Pharm., 1987, 35, 145-156.
- 9 Lowry K. J., Hamson K. R., Bear L. Peng Y. B., Calaluce R., Evans M. L., Anglen J. O., Allen W. C. Polycaprolactone/glass bioabsorbable implant in a rabbit humerus fracture model. J. Biomed. Mater. Res., 1997, 36, 536-541.
- 10 Espuelas M. S., Legrand P., Irache J. M., Devissaguet J. P. Ygartua P. Etude de cytotoxicité de nanoparticules de poly- ϵ -caprolactone associant de l'amphotéricine B. X^{èmes} Journées Scientifique du G.T.R.V., Angers, Décembre 1995.
- 11 Fong J. W. Microencapsulation by solvent evaporation and organic phase separation processes. In Controlled release systems : fabrication technology - DST Hsieh Ed., CRC Press, 1988, 81-108.

CARACTERISATION RHEOLOGIQUE D'EMULSIONS CONCENTREES EAU/HUILE A USAGE COSMETIQUE

A. PONTON*, P.CLEMENT** et G. REDZINIAK**

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

**Yves Rocher - Centre international de recherche bio-végétale
101, Quai du Président Roosevelt - 92444 Issy les Moulineaux Cedex

RESUME

Nous présentons une caractérisation rhéologique d'un ensemble d'émulsions concentrées cosmétiques stables (fraction massique de la phase dispersée comprise entre 80% et 90%) eau dans huile, stabilisées par un tensioactif de type polymère.

Une augmentation de la valeur du module de cisaillement, déterminée dans le domaine de réponse linéaire, avec le pourcentage de la phase dispersée est observée et traduit un caractère élastique de plus en plus marqué due à une organisation compacte.

Les mesures de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement ont permis de mettre en évidence un comportement rhéofluidifiant de type pseudoplastique et l'existence d'une contrainte seuil. Les résultats obtenus indiquent que cette contrainte seuil augmente avec le pourcentage de la phase dispersée.

Nous avons effectué une description quantitative des courbes d'écoulement à l'aide d'un modèle structurel.

ABSTRACT

This paper is devoted to the study of the rheological behaviour of cosmetic concentrated W/O emulsions (mass fraction percent of the dispersed phase between 80% and 90%) stabilized by a polymer surfactant.

An increase of the elastic modulus determined in the linear domain with the percentage of the dispersed phase is observed and related to the highly packed water droplets.

Steady shear viscosity measurements have shown that these emulsions exhibit a shear thinning flow behaviour with the existence of a shear stress. A theoretical treatment of the data has been proposed within the framework of a structural model.

1. INTRODUCTION

Les émulsions concentrées sont un type particulier d'émulsion où la fraction volumique de la phase dispersée est supérieure à 74 %. Ces émulsions possèdent des propriétés structurelles, rhéologiques et optiques particulières. La structure de ces émulsions consiste en de gouttelettes déformées ayant la forme de polyèdres. Elles ont l'aspect d'un gel sans contenir aucun gélifiant et leur aspect visuel peut varier de transparent à translucide ou blanc selon la composition. Elles peuvent contenir des quantités très importante de phase dispersée (jusqu'à 99%) tout en n'utilisant qu'une faible concentration de tensioactif (aussi peu que 0,5%) [1]. Elles représentent des intérêts technologique et économique comme véhicule pour le transport de substances actives [2] ainsi que pour la formulation de produits cosmétiques ou

pharmaceutique. Ce type d'émulsion est déjà utilisé dans des domaines aussi variés que l'alimentaire, la pétrochimie et l'agriculture (pesticides).

Les tensioactifs permettant la formation d'émulsions concentrées doivent selon Lissant [3] former un film élastique à l'interface. De plus, des électrolytes dissous dans la phase aqueuse sont nécessaires afin d'augmenter la stabilité de ces systèmes [4].

La rhéologie des émulsions concentrées a fait l'objet de nombreuses publications. Princen et ses collaborateurs [5,6] ont publié une série d'articles présentant une étude théorique et expérimentale détaillée de la rhéologie des émulsions concentrées. Ils ont démontré que ces systèmes possèdent un seuil d'écoulement qui peut être relié à la taille des gouttelettes, au pourcentage de phase dispersée ainsi qu'à la tension interfaciale. Ce modèle a été confirmé par Pons et ses collaborateurs [1].

Cette étude propose une analyse rhéologique d'émulsions concentrées eau dans huile à usage cosmétique. L'influence du pourcentage de phase dispersée ainsi que de la température de conservation (20°C) et d'utilisation du produit (32°C, température à la surface de la peau) est présentée. Les résultats de cette analyse seront comparés à ceux obtenus lors d'analyses complémentaires (microscopie, granulométrie et stabilité).

2. MATERIELS ET METHODES

2.1 Formulation des émulsions

Ce travail a été réalisé avec des matières premières commerciales. Le tableau 1 présente la composition des produits à l'étude. Les fractions massiques de phase aqueuse sont comprises entre 0,8 et 0,9.

Tableau 1: Formulation des émulsions concentrées (% p/p).

	80%	82%	85%	87%	90%
Glycérine	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
Sulfate de magnésium	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%	1,25%
POBM	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Acide sorbique	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%	0,05%
Eau déminéralisée	75,5%	77,5%	80,5%	82,5%	85,5%
Cétyl diméthicone copolyol	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%	3,0%
Isohexadécane	17,0%	15,0%	12,0%	10,0%	7,0%

Les émulsions sont obtenues par l'addition progressive de la phase aqueuse dans la phase huileuse contenant le mélange tensioactif/huile.

2.2 Caractérisation

2.2.1 Analyse microscopique

L'échantillon non dilué est observé à l'aide d'un microscope optique (Axioplan, Zeiss), objectif x100 à immersion. équipé d'une caméra (CCD, Sony) et d'un ordinateur Hewlett Packard fonctionnant avec un logiciel d'analyse d'image (Perfect image, Clara vision). La microscopie optique ne permettant pas une bonne observation des émulsions les plus concentrées, celles-ci ont été observées par microscopie électronique (VG Polaron LT7400 SEM, XL 40 FEG).

2.2.2 Analyse granulométrique

La distribution granulométrique a été obtenue à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser (Mastersizer μ plus, Malvern Instruments) à intervalles réguliers. L'échantillon est dilué dans l'huile de la phase continue. La distribution est obtenue par traitement informatique des données à l'aide du logiciel Mastersizer μ plus. La grandeur prise en compte est le diamètre volume/surface.

2.3 Evaluation de la stabilité

La stabilité des émulsions étudiées est observée après mise à l'étuve à quatre températures : -20°C; 4°C, 42 °C et 50°C. A intervalles réguliers (1,8,15 jours, 1,2,3,6,mois) les échantillons sont sortis de l'étuve et sont observés après retour à température ambiante. L'absence ou la présence de séparation de phase est notée. La viscosité Brookfield est obtenue à 25°C aux mêmes intervalles. Les résultats de ces essais sont constants 6 mois après la fabrication et indique une grande stabilité des systèmes à l'étude.

2.4 Analyses rhéologiques

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre de type Couette (CarriMed CS100) à contrainte imposée avec une géométrie cône-plan (angle de 1°, diamètre de 4 cm). La distance minimale entre le plateau et le cône tronqué est de 27 μ m, bien supérieure à la taille des gouttelettes des émulsions. Les mesures sont effectuées à 20°C et à 32°C. La température est régulée avec une précision de 0,1°C par diodes à effet Peltier. Un dispositif anti évaporation permet de maintenir saturée en phase continue l'échantillon afin de limiter le séchage à défaut de l'éviter totalement. Nous avons réalisé divers types d'analyses rhéologiques:

2.4.1 Analyse en régime d'écoulement permanent

L'échantillon est soumis à un balayage croissant (courbe aller) et décroissant (courbe retour) en contrainte après un temps d'attente de 10 minutes sous contrainte nulle pour permettre la régénération de la structure. L'intervalle de contrainte est compris entre 0 à 595 Pa et le balayage est effectué en 30 minutes.

2.4.2 Analyse viscoélastique oscillatoire

L'échantillon est laissé au repos 10 minutes avant le début de la mesure comme précédemment. Un balayage croissant et décroissant en couple est appliqué sur les produits à une température et une fréquence fixées ($T = 20^\circ\text{C}$ ou $T = 32^\circ\text{C}$, $f = 1\text{Hz}$). Pour les émulsions les moins concentrées, 80 et 82%, l'intervalle de couple varie de 10 μNm à 60 μNm . Pour les émulsions les plus concentrées, 85%, 87% et 90%, l'intervalle varie de 10 μNm à 800 μNm . Les paramètres viscoélastiques des émulsions (module de cisaillement G^* , module élastique G' et module visqueux G'') sont déterminés dans la zone de réponse linéaire.

Nous avons ensuite effectué un balayage en fréquence pour une température fixe et une valeur de couple appartenant au domaine linéaire précédemment déterminé pour chaque émulsion. La plage de fréquence explorée s'étend de 0,01 Hz à 10Hz.

3. RESULTATS

3.1 Caractérisation des émulsions

Les diamètres modaux sont présentés dans le tableau 2 . Les données obtenues à 1 mois et 6 mois sont identiques et attestent de la grande stabilité des produits.

Une diminution de la taille des gouttelettes est observée avec l'augmentation du pourcentage de phase dispersée. Cette observation est contraire à celle faite par d'autres auteurs [1] mais identique au résultats observés par une autre équipe [7].

Tableau 2: Granulométrie des émulsions (mode en μm +/- ET, n=2)

	Diamètre modal	
	1 mois	6 mois
80 %	4,28 +/- 0,03	4,31 +/- 0,01
82 %	4,32 +/- 0,04	4,27 +/- 0,03
85 %	3,29 +/- 0,02	3,27 +/- 0,03
87 %	2,74 +/- 0,00	2,78 +/- 0,01
90 %	1,88 +/- 0,02	1,87 (n=1)

3.2 Microscopie des émulsions

La structure des cinq émulsions a été observée par microscopie optique. L'observation des émulsions les moins concentrées (80, 82 et 85%) montrent un réseau compact, polydisperse mais qui ne présente pas une structure polyhédrique (figure 1a). Les plus concentrées (87 et 90%) ne peuvent être observées aisément due à la faible taille des gouttes et leur empilement très compact. L'examen au microscope électronique de l'émulsion la plus concentrée (figure 1b) révèle des domaines polyédriques d'eau polydisperses entourés par de fines enveloppes de tensioactif et d'huile. Les résultats de l'analyse granulométrique nous confirme que tous les produits à l'étude sont polydisperses. Cette polydispersité explique l'absence de gouttes polyhédriques pour les systèmes les moins concentrées.

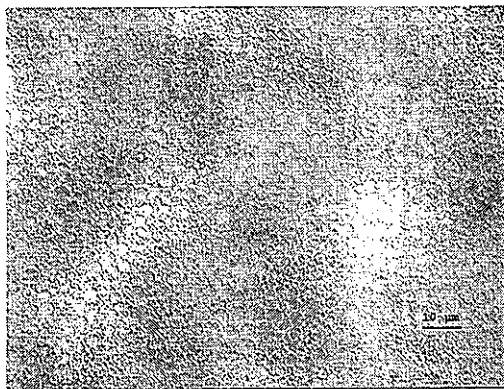


Figure 1a. Microscopie optique d'une émulsion avec 85% de phase dispersée

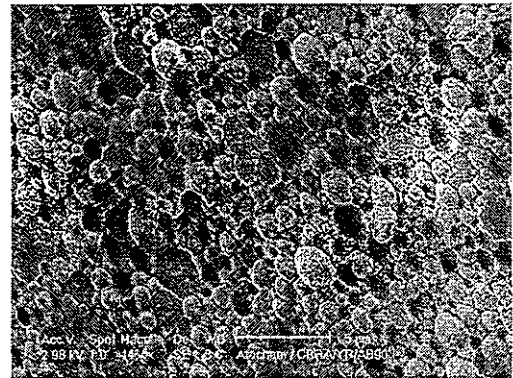


Figure 1b. Microscopie électronique d'une émulsion avec 90% de phase dispersée

3.3 Analyse viscoélastique oscillatoire

La figure 2 présente l'évolution du module élastique G' et du module visqueux G'' en fonction du couple croissant (aller) et décroissant (retour) pour 82% à 20°C.

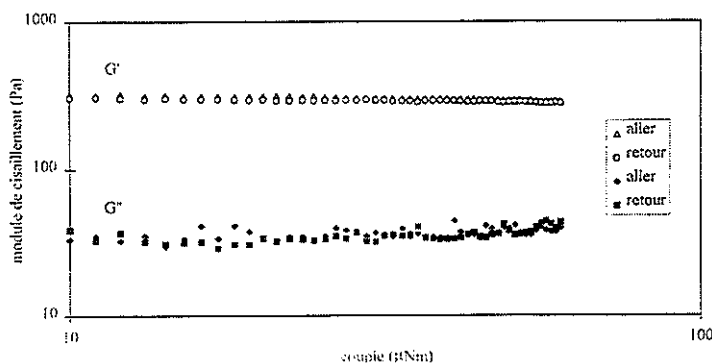


Figure 2: Evolution de G' et de G'' en fonction du couple pour 82% à 20°C

On observe que les modules sont constants sur toute la plage de couple explorée définissant ainsi le domaine de réponse linéaire. De plus les courbes aller et retour sont superposées, ce qui suggère que la structure de l'émulsion n'a pas été modifiée par le cisaillement. L'effet du pourcentage de la phase dispersée sur l'évolution de G' et de G'' en fonction du couple est illustré sur la figure 3 où seules les courbes aller sont données par souci de clarté.

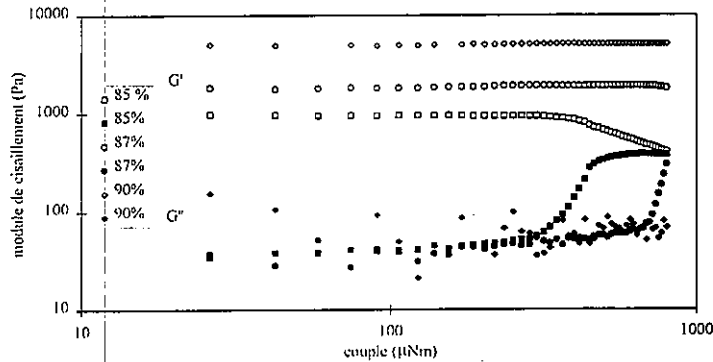


Figure 3: Influence du pourcentage de la phase dispersée sur l'évolution de G' et de G'' en fonction du couple à 20°C

Le domaine linéaire est très nettement marqué pour les trois pourcentages de phase dispersée. Toutefois la diminution de G' et l'augmentation de G'' au delà de 350 μN pour 85% indique le début de la zone de réponse non linéaire dans laquelle les déformations d'écoulement entrent en jeu.

De plus la position de la zone linéaire varie avec le pourcentage de la phase dispersée. Les valeurs moyennes des modules déterminées dans le domaine linéaire sont données dans le tableau 3.

Tableau 3: Valeurs moyennes des modules de cisaillement en fonction du pourcentage de la phase dispersée

	80%	82%	85%	87%	90%
G^* (Pa)	287,5	314,1	955,3	2260,7	5980,6
G' (Pa)	287,1	312,1	954,3	2260,0	5980,1
G'' (Pa)	34,5	36,7	40,2	57,5	74,5

L'examen des résultats conduit aux remarques suivantes:

- quel que soit le pourcentage de la phase dispersée G' est toujours supérieur à G'' , ce qui traduit un caractère élastique prédominant.
- l'augmentation du module avec le pourcentage de la phase dispersée implique que ce comportement élastique est de plus en plus marqué due à une organisation des gouttelettes en un réseau compact comme le confirme les observations microscopiques.

Les résultats obtenus par un balayage en fréquence pour l'ensemble des échantillons ont montré que le module de cisaillement est peu sensible à la fréquence surtout pour les émulsions les plus concentrées. Ce comportement est caractéristique d'un réseau permanent de milieu structuré.

Toutes les mesures précédentes ont été effectuées à 32°C qui correspond à la température à la surface de la peau. On observe de façon générale une augmentation du module par rapport à 20°C. Ce résultat est analogue au comportement thermorhéologique d'un produit topique de type émulsion [8].

3.4 Analyse en régime d'écoulement permanent

La figure 4 montre à titre d'exemple un cycle d'écoulement pour 85% et 20°C.

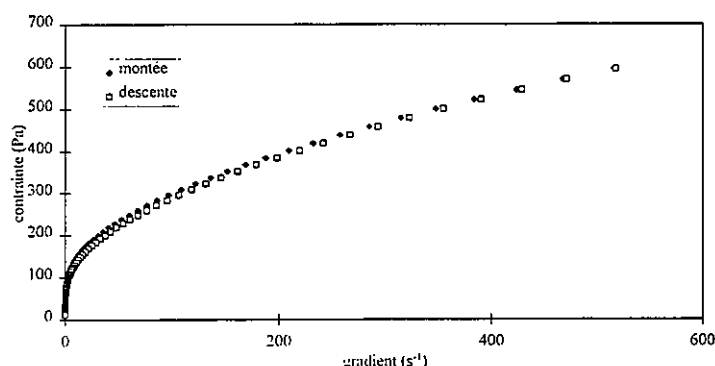


Figure 4: Cycle d'écoulement pour 85% à 20°C

La variation de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement fait apparaître l'existence d'une contrainte seuil suivi d'un comportement rhéofluidifiant qui correspond à une destruction progressive du matériau. En outre la quasi superposition des courbes aller et retour est la signature de l'absence de boucle d'hystérésis. L'allure des cycles pour les autres pourcentages de phase dispersée est identique.

Une description quantitative des résultats en écoulement permanent peut être effectuée à l'aide d'un modèle structural. En effet les émulsions sont assimilables de façon schématique à une dispersion concentrée de petites gouttelettes eau dans huile, appelées unités structurales. Cette représentation est d'ailleurs confirmée par les observations microscopiques. Le modèle structural développé par D. Quemada est décrit en détails par ailleurs [9].

L'expression de la contrainte de cisaillement σ en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$ en présence d'une contrainte seuil σ_s est:

$$\sigma = \sigma_s + \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (1)$$

où l'expression de la viscosité $\eta(\dot{\gamma})$ est donnée par:

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

avec η_0 et η_∞ les viscosités limites à faible et à fort gradient de cisaillement, t_c un temps caractéristique.

L'exposant p est souvent proche de 0.5 en particulier dans les dispersions colloïdales [10]. Il sera fixé à cette valeur dans notre étude afin de limiter le nombre de paramètres ouverts.

L'ajustement du modèle aux données expérimentales par une méthode des moindres carrés est illustré sur la figure 5 où l'on peut constater une bonne corrélation théorie/expérience.

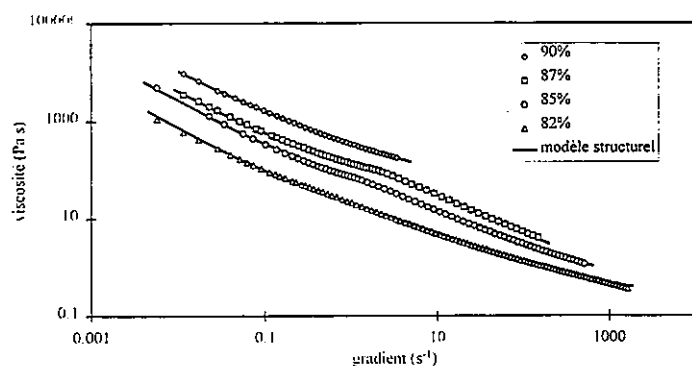


Figure 5: Modélisation des courbes de viscosité à 20°C

Les valeurs des paramètres du modèle obtenus pour l'ensemble des échantillons sont résumés dans le tableau 4.

Tableau 4: Valeurs des paramètres du modèle structurel en fonction du pourcentage de la phase dispersée

	80%	82%	85%	87%	90%
σ_s (Pa)	5,6	7,1	25,3	38,4	90,5
η_0 (Pa.s)	33,8	42,0	163,8	316,4	2544,5
η_∞ (Pa.s)	0,20	0,22	0,29	0,1	47,0
t_c (ms)	3,4	3,8	1,8	0,1	277,3

Il apparaît qu'une augmentation du pourcentage de la phase dispersée s'accompagne d'une augmentation de la contrainte seuil et de la viscosité η_0 . Cette évolution, cohérente avec les résultats obtenus pour le module de cisaillement, s'explique par un empilement de plus en plus compact des gouttelettes au fur et à mesure que le pourcentage de la phase dispersée augmente et la formation de domaines polyédriques pour l'émulsion la plus concentrée.

La comparaison des courbes de viscosité pour 85% aux deux températures d'étude (figure 6) permet de constater une légère augmentation de la viscosité pour 32°C comme pour le module de cisaillement. L'influence de la température sur les changements de propriétés rhéologiques d'émulsions huile dans eau stabilisées par des émulsifiants a été étudiée par Barry et coll. [11]. Ces auteurs ont observé une augmentation de la consistance avec la température dans des émulsions ioniques et des systèmes ternaires. Ils ont expliqué ce comportement par la présence de réseaux viscoélastiques dans la phase continue. Lorsque la température augmente, ces structures gélifiées forment des phases de type cristal liquide produisant ainsi une augmentation de viscosité.

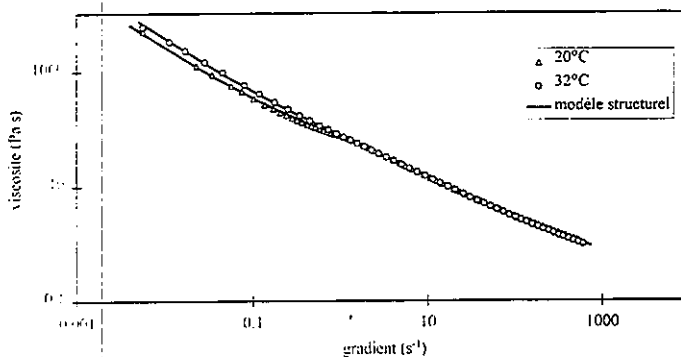


Figure 6: Comparaison des courbes de viscosité pour 85% à 20°C et à 32°C

4. CONCLUSION

Cette étude a permis la caractérisation rhéologique, à deux températures (20°C et 32°C), d'émulsions concentrées huileuse de fraction massique variant de 80 à 90%. Le résultat de l'analyse viscoélastique oscillatoire indique une augmentation du module élastique avec la fraction massique. Ce résultat suggère que ces émulsions concentrées ont une organisation compacte sous forme d'un réseau de plus en plus structuré en fonction du pourcentage de phase dispersée. Cette interprétation est corroborée par des mesures complémentaires en microscopie.

L'analyse en écoulement permanent de ces émulsions indique un comportement rhéofluidifiant de type pseudoplastique avec l'existence d'une contrainte seuil. Les rhéogrammes ont été ajustés avec succès à l'aide d'un modèle structural qui permet de déterminer en particulier la contrainte seuil et la viscosité à faible cisaillement en fonction du pourcentage de la phase dispersée.

5. REFERENCES

- [1] Pons R, Solans C, Stebé MJ, Erra P, Ravey JC (1992) Stability and rheological properties of gel emulsions. *Progr Colloid Polym Sci* 89:110-113
- [2] Clément P, Pinchon H, Redziniak, G (1998) Skin penetration from concentrated W/O emulsions. IFSCC conference, Cannes (sous presse)
- [3] Lissant KJ (Ed), (1974) dans "Emulsions and Emulsion Technology", Part 1. Dekker, New-York
- [4] Aronson MP, Petko MF J (1993) *Colloid Interface Sci* 159:134-149
- [5] Princen HM, Kiss AD (1986) Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions. *J Colloid Interface Sci* 112:427-437
- [6] Princen HM (1989) Rheology of Foams and Highly Concentrated Emulsions *J Colloid Interface Sci* 128:176-187
- [7] Jager-Lezer N, Tranchant JF, Alard V, Grossiord JL (1995) Analyses rhéologiques oscillatoires d'émulsions concentrées eau/huile. Corrélation avec la microstructure. *Cahiers de Rhéologie XIV*, 1:85-95
- [8] Sigli D, Khali K, Vaillant L, Diridollou S, Ferron JF, Georgesco G, Tougui A (1997) Propriétés rhéologiques et organoleptiques de produits topiques. *Cahiers de rhéologie XV*, 4:495-504
- [9] Quemada D (1998) Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited. *Eur Phys J* 1:119-127
- [10] Van der Werff JC, De Kruif CG (1989) *J Rheol* (1989) 33:421-
- [11] Barry BW, Eccleston GM (1973) Influence of gel networks in controlling consistency of O/W emulsions stabilised by mixed emulsifiers. *Journal of Texture Studies* 4:53-81

AMELIORATION DES PROPRIETES RHEOLOGIQUES DU SCLEROTRUCANE PAR UN NOUVEAU PROCEDURE DE SECHAGE : LA DESHYDRATATION PAR DETENTES SUCCESSIVES.

S.A. REZZOUG, Z. MAACHE-REZZOUG, J. MAZOYER¹, K. ALLAF
Université de La Rochelle, Laboratoire "Maîtrise des Technologies Agro-Industrielles"
Av. Marillac, 17042 La Rochelle - France
Tel : 05 46 45 86 15. Fax : 05 46 45 86 16. E-mail : sarezzou@lmtai.univ-lr.fr

¹SKW BIOSYSTEMS
Baupte-50500 Carentan - France

RESUME

Dans cette contribution nous avons étudié l'effet de deux paramètres principaux (niveau de pression : p_h et durée de traitement: D_{ph}) d'un nouveau procédé de séchage sur les propriétés rhéologiques du scléroglycane. Les résultats montrent que le D_{ph} a un effet significatif sur la cinétique de séchage contrairement à la pression. Parallèlement, une diminution de D_{ph} (augmentation du nombre de détente/heure) permet d'augmenter la capacité d'hydratation. En effet, pour un $D_{ph}=5$ secondes et un $p_h = 6$ bar, le couple maximum enregistré (0,748 mN.m) vaut deux fois le couple enregistré pour un échantillon séché dans un sécheur rotatif sous vide et celui obtenu par séchage convectif. Aussi, pour un D_{ph} constant, une pression importante diminue légèrement la capacité d'hydratation du scléroglycane.

ABSTRACT

In this contribution have studied two main effect parameters (pressure level : p_h and processing time at this pressure: D_{ph}) of a new drying process on the rheological properties of scleroglucan expressed in terms of hydration capacity. The obtained results showed that the D_{ph} has a significant effect on the drying velocity, unlike the processing pressure. Similarly, a diminution of D_{ph} (ie increasing in the number of pressure drop/hour) allows to increase the hydration capacity. Indeed, for a $D_{ph}=5$ seconds and a $p_h = 6$ bar, the recorded maximal developed torque (0,748 mN.m) is the twice of the maximal torque developed for a sample dried in a rotary vacuum dryer and that obtained by convective drying. Also, for a constant D_{ph} , an increase in processing pressure decreases slightly the hydration capacity of scleroglucan macromolecule.

I- INTRODUCTION

Le scléroglycane est un polymère du glucose. Sa structure est régulière, avec une unité répétitive constituée de 4 résidus D-glucose dont 3 sont liés en β (1 \rightarrow 3) et 1 en β (1 \rightarrow 6) . Les monomères sont reliés par des liaisons β (1 \rightarrow 3).

Les applications principales du scléroglycane sont dans le secteur pétrolier. Sa haute viscosité à faible concentration, sa bonne compatibilité avec les électrolytes, sa stabilité, à haute température, aux forts cisaillements (Davidson *et al.*, 1980; Coviello *et al.*, 1995) et sa bonne filtrabilité, le rendent particulièrement bien adapté aux utilisations en récupération assistée du pétrole (Holzwarth, 1987; Donche, 1985) et en prévention des venues d'eau et de gaz. Il est également très utile en boues de forage et en fluide de fracturation. On l'utilise également dans le domaine phytosanitaire pour ses propriétés suspensoïdes. Il permet de stabiliser les suspensions et émulsions et favorise la rétention des produits sur les feuilles. Ses applications concernent aussi le secteur pharmaceutique et cosmétique. Les solutions de scléroglycane sont très visqueuses avec un écoulement de type pseudoplastique à seuil d'écoulement élevé.

Dans la plupart des applications, la vitesse de dissolution est un critère qualitatif important et des efforts de recherche ont été mis en oeuvre pour améliorer cette propriété. Ainsi, il a été possible de l'améliorer en mouillant la poudre avec des additifs comme des alcools, des glycols, des tensioactifs comme les esters de sorbitan (Ridoux, 1987; Huet, 1988) ou en effectuant une réticulation réversible en formant par exemple un acétal avec le glyoxal (Sandford *et al.*, 1981; Huet and Mazoyer, 1989). Ainsi, une méthode de caractérisation a été mise au point, sur la base du principe décrit par To *et al.*, (1994) pour quantifier cet aspect.

Aussi, les travaux menés sur l'hydratation des hydrocolloïdes (Lachman and L.Chavkin, 1957; Bergman *et al.*, 1991) ont montré que la technologie utilisée pour sécher un polymère a un effet sur la structure de poudre obtenue et donc sur son aptitude à la réhydratation. C'est ainsi que nous avons appliqué au scléroglycane un nouveau procédé de séchage: la Déshydratation par Détentes Successives (DDS) dans le but d'améliorer ses performances de vitesse de dissolution. La Déshydratation par Détentes Successives est une nouvelle opération unitaire qui, permet d'obtenir, par autovaporisation de l'eau résiduelle du produit, une haute qualité, fonction de la quantité d'eau évaporée, des caractéristiques rhéologiques de la matière et de la température de transition vitreuse Tg. Le procédé "DDS" consiste à faire subir aux produits une succession de cycles formés d'une mise sous haute pression suivie d'une détente rapide (~200 ms) vers le vide. Lors de cette détente (chute brutale de la pression), se produit une élimination par autovaporisation d'une partie de l'eau contenue dans le produit. La quantité d'eau évaporée dépend d'une part de l'état de l'eau dans le système, et d'autre part des conditions opératoires utilisées (pression, température, ...).

II - MATERIELS ET METHODES

II-1 Le scléroglycane

Le scléroglycane est produit par fermentation aérobie en milieu sucré d'une souche de *Sclerotium rolfsii*. La culture en fermenteurs est réalisée en batch d'environ 60 heures, la température du ferment est maintenue à 28-30°C. Au cours de la fermentation, le mycelium de *S. rolfsii* se développe et sécrète le scléroglycane ainsi que de l'acide oxalique. En fin de fermentation le milieu est stérilisé par élévation de température, le scléroglycane à environ 20g/l peut être précipité directement dans l'alcool isopropylique entraînant avec lui les co-constituants du ferment ou bien purifié par filtration avant d'être précipité dans l'alcool. Après lavage dans l'alcool le précipité est pressé, séché et broyé. Généralement, le précipité avant séchage a un extrait sec d'environ 50 à 60 % et la fraction mouillante est constituée d'alcool isopropylique à 50 - 60 % en poids. Dans le procédé industriel (SKW Biosystems), le séchage est effectué en séchoir rotatif sous vide jusqu'à une teneur en eau d'environ 0,1 g H₂O/ g ms. Dans cette étude les échantillons ont été réceptionnés à une teneur en eau d'environ 2,5 g d'eau/ g de matière sèche puis séchés jusqu'à 0,1 g d'eau/ g ms.

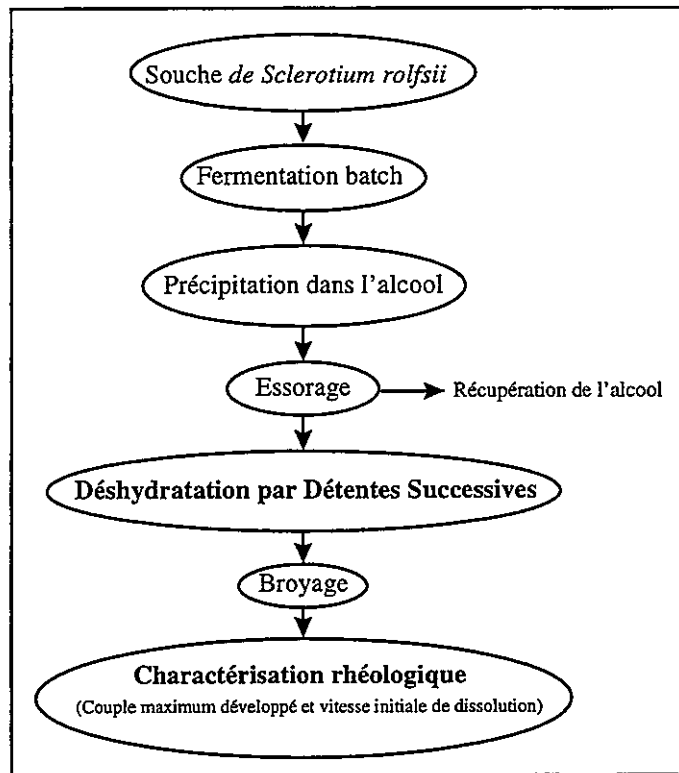


Figure 1 : Protocole représentant les différentes étapes de traitement du scléroglycane.

II-2 Méthodologie du séchage par DDS

Le procédé de Déshydratation par Détentes Successives (DDS) consiste à faire subir aux produits une succession de cycles formés d'une mise sous haute pression suivie d'une détente rapide vers le vide (figure 2). La mise sous pression du produit débute avec l'entrée d'un gaz caloporteur dans l'enceinte de traitement jusqu'à la pression choisie. Pour notre étude, nous avons utilisé de l'air comprimé, à température ambiante, filtré et déshumidifié. Un cycle se termine par une détente instantanée vers le vide. Après un court séjour, l'opération est automatiquement répétée jusqu'à l'obtention de l'humidité finale requise du produit.

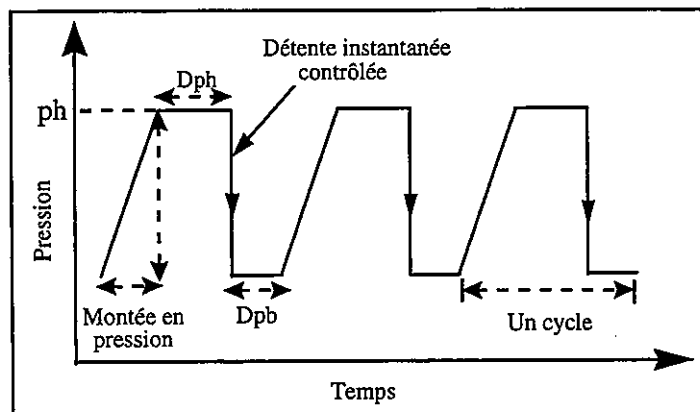


Figure 2 : Schéma de principe du traitement par DDS. Dph et Dpb représentent respectivement les temps de séjour à haute et à basse pression et ph la pression de traitement.

La figure 3 présente le schéma de l'appareillage utilisé. L'échantillon est placé dans l'enceinte de traitement (2). Celle-ci est connectée à une cuve à vide (4) à travers une vanne (3) de diamètre voisin de 18 cm. Lorsque cette vanne est ouverte, un vide (20 mbar) est instauré. Après fermeture de la vanne (3), de l'air est introduit dans l'autoclave de traitement jusqu'à atteindre la pression désirée. La durée de palier à cette pression (D_{ph}) est suivie par l'ouverture instantanée (2/10 secondes) de la vanne reliant l'autoclave de traitement et la cuve à vide, de volume (1600 litres) 130 fois plus important que celui de la chambre de traitement (12 litres). La pression d'équilibre après la détente dépend de la pression opératoire, plus celle-ci est importante, plus la pression d'équilibre est importante. La contrainte mécanique induite par la détente vers le vide permet de produire une déformation dont l'amplitude dépend des propriétés rhéologiques du produit. Aussi, l'autovaporisation de l'eau suite à la détente vers le vide permet un refroidissement rapide de la matière.

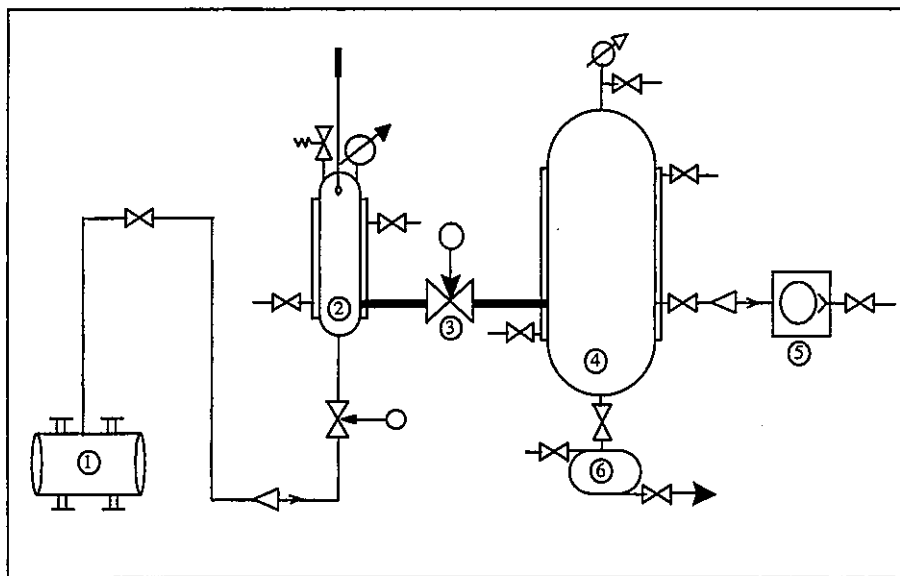


Figure 3 : Appareillage utilisé pour les expériences de Déshydratation par Détentes Successives.

II-3 Caractérisation rhéologique du produit fini

Les produits séchés par DDS ont été broyés à l'aide d'un mixeur Thermomix 3000 fourni par la société Vorwek et d'un broyeur ultracentrifuge ZM1 Retsch. La granulométrie de la poudre a été réduite à $[80, 250] \mu\text{m}$ par tamisage. 300 g de NaCl à 5 g/l ont été pesés dans un cristalliseur de 115 mm de diamètre et 65 mm de hauteur. Le cristalliseur a été placé sous un viscosimètre de type Bohlin V 88 équipé de 4 pales verticales de 3 cm de longueur et de 1,5 cm de hauteur. La turbine est plongée dans l'eau et le viscosimètre est mis en fonctionnement à température ambiante jusqu'à atteindre une vitesse de rotation de 235 RPM. Cette vitesse d'agitation est maintenue constante durant toute la durée de la mesure. On ajoute alors rapidement et en une seule étape le mélange de poudre et on enregistre le couple mesuré par le viscosimètre en fonction du temps pendant 30 minutes. Le tracé de la courbe du couple en fonction du temps permet de déterminer la pente à l'origine et le couple à 30 minutes. On peut ajuster la variation du couple selon le modèle empirique suivant : $C=C_f(1-e^{-kt})$, où C_f est le couple final et k le paramètre d'ajustement et déduire ainsi la pente initiale et le couple final.

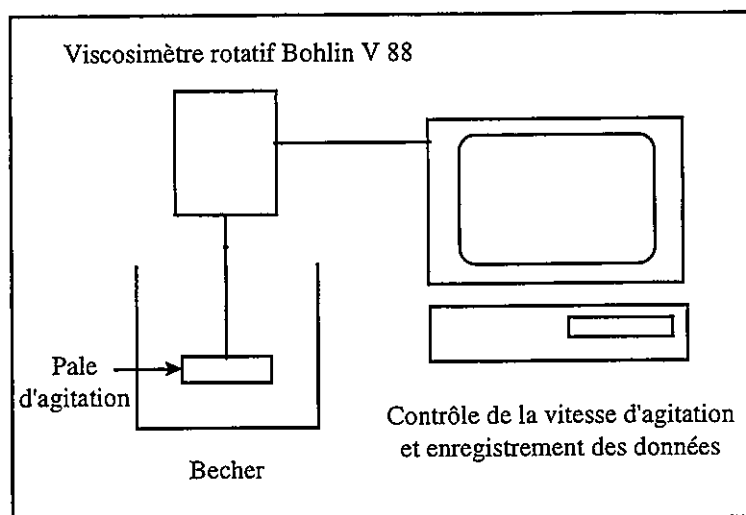


Figure 4 : Montage expérimental servant à mesurer la variation de concentration en molécules dissoutes au cours du temps.

III - RESULTATS ET DISCUSSION

Afin de connaître l'effet des principaux paramètres de séchage par DDS sur la vitesse de séchage des échantillons de coagulum, deux facteurs ont été variés : la pression puis la durée de palier à cette pression. Le tableau ci-dessous résume les paramètres opératoires adoptés lors de cette étude. Dans les trois premiers essais, nous avons fait varier la pression de 4,5 à 7,5 bar alors que la durée de palier a été maintenue à 8 secondes. Pour les deux derniers essais, nous avons maintenu la pression (ph) à 6 bar et fait varier la durée de palier haut (Dph) de 5 à 10 secondes. Notons que lors de tous les essais, la durée du palier bas a été maintenue à 20 secondes.

	Dph (sec)	Pression absolue (bar)	durée d'un cycle (sec)	Nombre de détente/h
Essai n°1	8	4,5	31	116
Essai n°2	8	6	31	116
Essai n°3	8	7,5	31	116
Essai n°4	5	6	28	128
Essai n°5	10	6	33	109

D'après la figure 5 nous pouvons constater que l'effet de la variation de pression n'est pas significatif sur la vitesse de séchage des échantillons de scléroglycane. L'augmentation du niveau de pression de 4,5 à 7,5 a permis de réduire le temps de séchage de 330 à 310 minutes pour atteindre une teneur en eau d'environ de 0,1 g d'eau/ g ms. En revanche, l'effet du temps de séjour à la pression opératoire considérée, donc du nombre de détente/h semble avoir un effet significatif sur la cinétique de séchage. En effet, lors de l'essai n°4, l'abaissement du temps de palier de 8 à 5 secondes a permis une réduction du temps de séchage à 270 minutes.

Aussi, une augmentation de Dph à 10 secondes (diminution du nombre de détente/h) a sensiblement augmenté le temps de séchage qui atteint 510 minutes pour l'essai 5, rejoignant la vitesse de séchage d'un échantillon de scléroglycane séché par convection sous un débit

d'air chaud de 700 l/h et à 30 °C (étuve Memert 700). Ces constatations ont déjà été vérifiées lors d'une étude sur la déshydratation d'un gel pharmaceutique par le procédé de DDS (MAACHE-REZZOUG *et al.*, 1997)

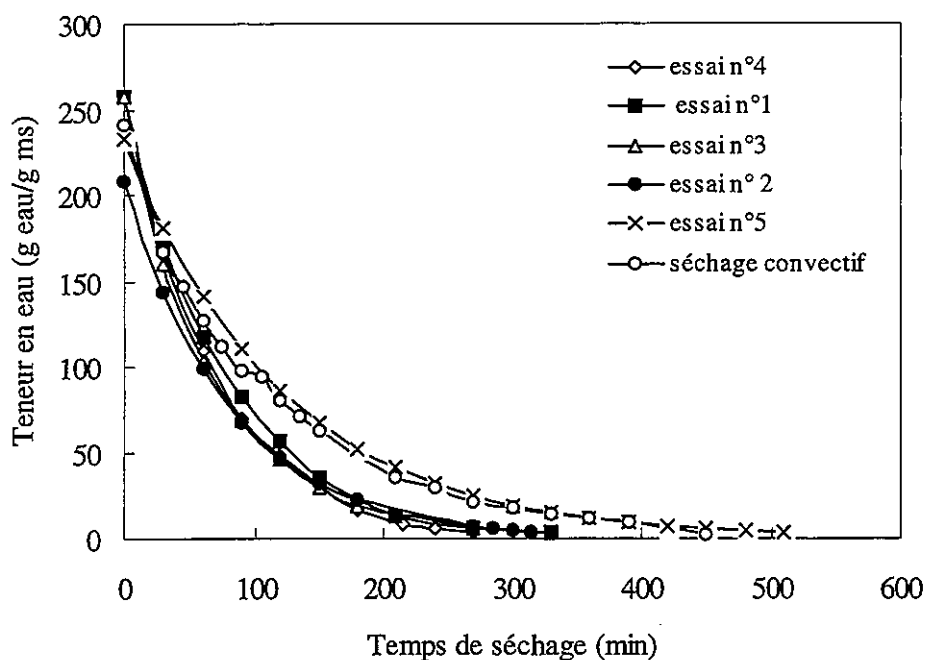


Figure 5: Cinétiques de séchage par DDS des différents échantillons de scléroglycane.

Lors de la caractérisation rhéologique des échantillons séchés par DDS, nous avons retrouvé la même classification: plus la cinétique de séchage est rapide, plus la capacité d'hydratation est importante. En effet, la valeur du couple maximum enregistré pendant 1800 secondes a oscillé entre 0,658 et 0,549 mN.m pour les 3 premiers essais pour lesquels le Dph était constant (8 sec) et la pression opératoire variable entre 4,5 et 7,5 bar. Notons pour ces 3 essais que le couple maximum enregistré diminue avec l'augmentation de la pression. Ceci peut être dû à un effet combiné de la température induite lorsque la pression d'air comprimé augmente. Cette température peut causer une dépolymérisation d'une partie des macromolécules constitutives du scléroglycane qui a pour conséquence une perte de viscosité lors de l'hydratation.

En fixant la pression opératoire à un niveau moyen de 6 bar et en faisant varier le Dph entre 5 et 10 secondes, nous observons un effet plus marqué sur le couple maximum enregistré. Par rapport à l'essai n°2 (Dph= 8 sec), lorsque le Dph diminue (essai n° 4 : Dph = 5 sec), le couple maximum enregistré augmente de 0,628 à 0,748 mN.m. En revanche, lorsque le Dph augmente (essai n° 5 : Dph = 10 sec), le couple maximum diminue de la même valeur à 0,461 mN.m.

Cette différence peut être attribuée au nombre de détente/h. Dans le premier cas le nombre de détente par heure est de 128 alors que dans le second cas, il vaut 109. Plus le nombre de détente par heure est important plus les molécules de scléroglycane adoptent une conformation plus apte à l'hydratation. L'effet répété des chutes de pression avec une évaporation rapide des molécules d'eau génère plus de zones amorphes dans le scléroglycane. Ainsi, il va se produire une transition, d'une partie du polymère, d'une conformation "pelote" à une conformation triple hélice, permettant aux segments de molécules une meilleure mobilité.

Ces observations ont été déjà confirmées par RMN solide ^{13}C CP/MAS sur des échantillons de scléroglycane traités avec de la vapeur d'eau sous pression (de 1 à 6 bar). L'échantillon traité à 6 bar a présenté des pics C-5 et C-2 confondus alors qu'ils étaient distincts pour l'échantillon traité à 1 bar (REZZOUG *et al.*, 1998)

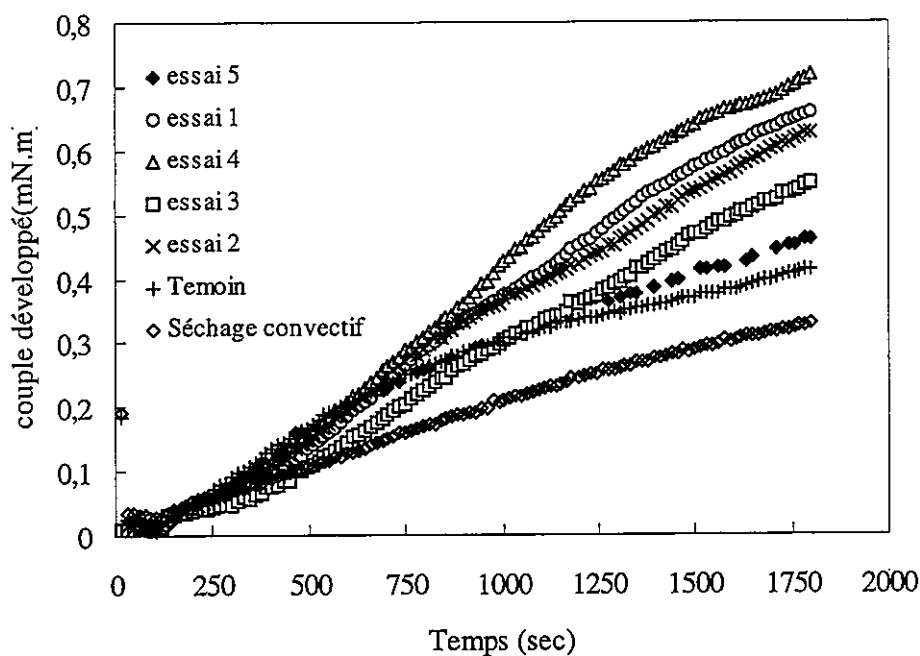


Figure 6: Evolution du couple maximum développé lors de la dissolution des échantillons de scléroglycane séchés par DDS. Le témoin représente un échantillon séché dans un sécheur rotatif sous vide.

CONCLUSION

Nous avons pu mettre en évidence une amélioration des propriétés rhéologiques du scléroglycane suite à l'utilisation d'une nouvelle méthode de séchage: la Déshydratation par Détentes Successives "DDS". En effet, l'échantillon de scléroglycane séché par DDS développe, lors de son hydratation, un couple maximum (0,748 mN.m) presque deux fois plus important que celui développé par un échantillon témoin, séché dans un sécheur rotatif sous vide (0,414 mN.m). Aussi, le séchage convectif a donné les plus mauvais résultats en terme de cinétique de séchage et de capacité d'hydratation (0,329 mN.m). Cette nouvelle technique de séchage (DDS) peut certainement améliorer les propriétés rhéologiques d'autres macromolécules tel que le xanthane les carraghénanes ou les galactomannanes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Bergman, U., Aust, C. & Kunzek, H. Relation between pectin quality and the condition of alcohol precipitation and drying. *Lebensmittelind.*, **38**, n°2, 43-45 (1991)
- Coviello, T., Dentini, M. & Crescenzi, V. Conformation and thermal stability of oxidized scleroglucan chains in aqueous NaOH. *Polymer Bulletin*, **34**, 337-343 (1995)

Davidson, P. & Mentzer, E. Polymer Flooding in north sea oil reservoirs. Paper SPE 9300 presented at the 55th Annual Fall Technical Conference and Exhibition of the Society of Petroleum Engineers. 227-242. Dallas, September 21-24 (1980)

Donche, A. Scleroglucans for enhanced oil recovery. *World Biotech Report*. 429-435 (1985)

Holzwarth, G. Xanthan and Scleroglucan : structure and use in enhanced oil recovery. In *Dev. Ind. Microbiol.* Vol 26. Chapter 17, 271-280 (1987)

Huet, Y. Scléroglycane traité au glyoxal et son procédé d'obtention. Brevet français n° 8809100 du 5 juillet 1988.

Huet, Y et Mazoyer, J. Procédé de granulation des polysaccharides. Brevet français n° 8914229.

Lachman, L. & Chavkin, L. A study of the lyophilization of several pharmaceutical gums and suspending agents. *J. Amer. Assoc*, 46,412-416 (1957)

Maache-Rezzoug, Z., Louka, N., Abdulmalak, N., Allaf, K. Etude comparative de différents procédés de déshydratation. *Actes des 9^{èmes} Rencontres Scientifiques et technologiques des Industries Alimentaires. AGORAL. Ed Lavoisier.* 483-488. (1997)

Rezzoug, S.A, Maache-Rezzoug, Z., Mazoyer, J., Jeannin, M., Allaf, K. Effect of Instantaneous Controlled Pressure Drop Process on Hydration Capacity of Scleroglucan. Optimisation of Operating Conditions by Response Surface Methodology. A paraître dans *Journal of Carbohydrate Polymers* (1998)

Ridoux, C. Composition granulés de polysaccharides à dissolution aqueuse instantanée, procédé pour leur préparation et utilisation. Brevet français n° 8714559 du 21 octobre 1989

To, K.-M, Mitchell, J.R, Hill, S.E, Bardon, L.A.& Matthews, P. Measurement of hydration of polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 8, 3-4, 243-249 (1994).

Modelos matemáticos estructurales de hidrogeles

R. TORRES, M. BARRACÓ, M^a. A. ADRIÀ

Departament de Mecànica de Fluids, ETSEIB

Universitat Politècnica de Catalunya. Avda. Diagonal 647. Barcelona 08028

RESUMEN

Se presentan resultados experimentales correspondientes a la caracterización tixotrópica mediante modelos matemáticos de hidrogeles de Carbopol 2001 ETD[®]. Para ello, se han diseñado y programado protocolos específicos en un viscotester Haake VT550 destinados a facilitar la interpretación de los resultados con los parámetros de los modelos. Las mejoras en la predicción^{[8][9]} de los datos experimentales mediante el modelo no lineal de dos parámetros estructurales que se propone, se ponen de manifiesto comparando los resultados estadísticos obtenidos con todos los modelos estudiados. El análisis de residuos efectuado evidencia, en primer lugar, la deficiencia de modelos con nombre propio que no han dado buenos resultados y, en segundo lugar, la validez del modelo propuesto. El conocimiento previo del carácter tixotrópico debe permitir disponer de criterios óptimos de elaboración, tratamiento, manipulación y control.

RESUME

The thixotropic behavior can be described if we know the formation and destruction rates of aggregates and the relationship between their size and shape with the viscosity. The mathematics models based on these relationships are known as structural models^{[3][4][5][6]}. This description is difficult because are not thermodynamically in equilibrium, they are metastable and can depend in a complex manner on the shear rate history^[2]. This knowledge is of immediate use in industrial applications to select optimum environments in processes in which materials sensitive to shear are manipulated. In this work, the thixotropic behavior of Carbopol 2001 ETD[®] hydrogels was carried out by means structural models based on stepwise changes in shear rate programmed in a viscotester Haake VT550. These transient measurements provide simpler experimental conditions and more directly related to the model parameters^[2]. The improvement of the two parameters structural model selected to fit the data can be seen from the statistical results^{[8][9]}. These results are compared with a traditional one parameter model.

1. INTRODUCCIÓN

El modelo de Newton generalizado^[1] dispone de modelos empíricos muy útiles en procesos de flujo sometidos a grandes deformaciones (con y sin transferencia de calor), sin embargo, es un modelo únicamente válido para cizallas estacionarias y por tanto incapaz de describir efectos de memoria. Estos efectos son representativos de comportamientos dependientes del tiempo caracterizados mediante relaciones funcionales del tipo $\tau = \tau(\tau_0, \dot{\gamma}, t)$.

El comportamiento tixotrópico de muestras materiales de naturaleza coloidal puede describirse si se conocen la velocidad de formación y destrucción de agregados y la relación entre su tamaño y forma con la viscosidad. Los modelos desarrollados para describir estas relaciones se conocen como modelos matemáticos estructurales^{[3][4][5][6]}. Este comportamiento se manifiesta cuando fuerzas físicas relativamente débiles tienden a formar agregados de moléculas o pequeñas partículas pero su descripción es difícil por cuanto las estructuras tixotrópicas están en un estado metaestable y dependen de una manera compleja de la historia de cizalla^[2]. Uno de los mecanismos^[6] que dan lugar a estos efectos aparece debido a la disipación total de energía mecánica evidenciándose un comportamiento viscoso (inelástico) pero dependiente del tiempo. En este caso, los efectos de memoria se manifiestan debido al reajuste de la estructura interna del material cuando se modifican las condiciones de cizalla impuestas.

Tradicionalmente, la caracterización empírica de la tixotropía se ha llevado a cabo a partir del estudio de los ciclos de histéresis resultantes de la aplicación sobre las muestras de excitaciones triangulares de velocidad de deformación o de esfuerzo. A pesar de la dificultad a la hora de relacionar dichas áreas con los parámetros del modelo escogido, se disponen en la actualidad de modificaciones de dichos protocolos^[7] cuyo objetivo es el de insensibilizar los resultados respecto de las condiciones de ensayo, así como de la naturaleza y características particulares de las muestras ensayadas

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Los ensayos se han llevado a cabo con hidrogeles de Carbopol[®] 2001 ETD (figura 1) para concentraciones de 0'5, 0'6, 0'7, 0'8, 0'9 y 1% en peso. La neutralización se ha efectuado con trietanolamina lo que permite un espesado casi instantáneo.

Los ensayos reológicos transitorios se han llevado a cabo en un viscotester Haake VT550. Los resultados experimentales y estadísticos presentados en este trabajo corresponden a respuestas materiales del polímero a cambios abruptos en la velocidad tangencial. Se han seleccionado este tipo de ensayos por cuanto aseguran condiciones experimentales simples y resultados más fáciles de relacionar con los parámetros del modelo^[2]. Para mejorar las prestaciones del experimento conviene cizallar la muestra hasta alcanzar un estado estacionario y, a continuación, modificar súbitamente las condiciones como se muestra en la figura 2. De esta forma, las condiciones del transitorio están bien definidas y los efectos de la historia de cizalla eliminados.

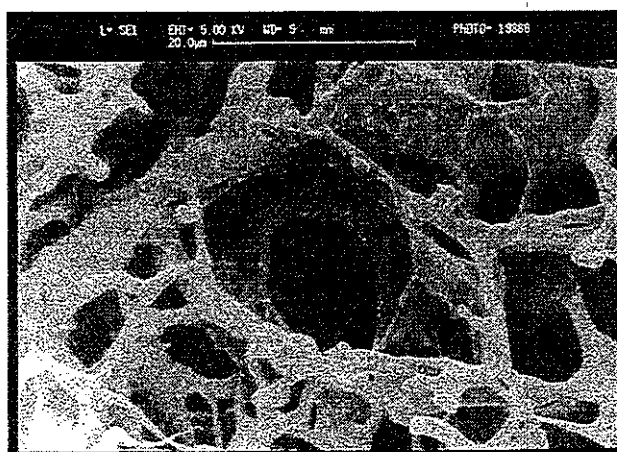


Figura 1

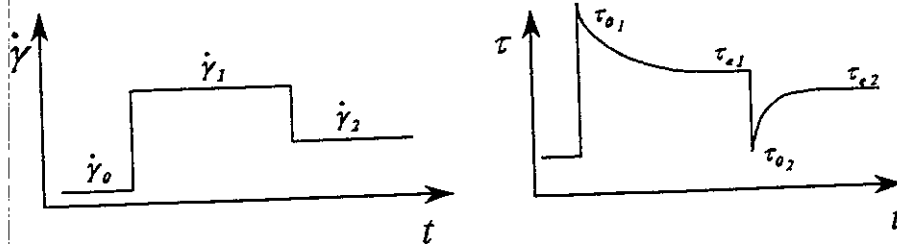


Figura 2

Admitimos que el modelo de Newton generalizado describe el estado instantáneo de estructura durante el flujo y que la dependencia de sus parámetros con la historia de cizalla caracteriza la variación en la microestructura generando las respuestas tixotrópicas. Con esta primera consideración se utiliza la siguiente ecuación constitutiva de estado con dos parámetros estructurales ($0 \leq \lambda_1, \lambda_2 \leq 1$) que relaciona la viscosidad con la estructura de los agregados

$$\tau = [\eta_{\infty} + c(\lambda_1 + \lambda_2)] \dot{\gamma} \quad (1)$$

La ecuación cinética, que incorpora los efectos de la cizalla sobre la velocidad de agregación y destrucción de agregados, de la que se hace uso es

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = a_i(1 - \lambda_i) - b_i \lambda_i \dot{\gamma} \quad (i=1,2) \quad (2)$$

Esto es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias a partir de las que, en condiciones de equilibrio, se pueden obtener los correspondientes valores de equilibrio de los parámetros estructurales así como el valor de equilibrio del esfuerzo

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = 0 \rightarrow \lambda_{i_e} = \frac{a_i}{a_i + b_i \dot{\gamma}} = \frac{a_i}{k_i} \quad (i=1,2); \quad \tau_e = \left[\eta_{\infty} + c \left(\frac{a_1}{k_1} + \frac{a_2}{k_2} \right) \right] \dot{\gamma} \quad (3)$$

En estas condiciones, cuando la sollicitación es un escalón de cizalla la ecuación de evolución puede integrarse para dar

$$\lambda_i = \lambda_{i_e} + (\lambda_{i_0} - \lambda_{i_e}) e^{-k_i t} \quad (i=1,2) \quad (4)$$

y obtenerse por tanto el reograma de equilibrio

$$\tau = \tau_e + (\tau_0 - \tau_e) \left[\frac{\lambda_{1_0} - \lambda_{1_e}}{\tau_0 - \tau_e} e^{-k_1 t} + \frac{\lambda_{2_0} - \lambda_{2_e}}{\tau_0 - \tau_e} e^{-k_2 t} \right] \quad (5)$$

donde, como el término entre corchetes varía entre cero y uno, permite escribir

$$\tau = \tau_e + (\tau_0 - \tau_e) [a e^{-k_1 t} + (1 - a) e^{-k_2 t}] \quad (0 \leq a \leq 1) \quad (6)$$

relación funcional que constituye el modelo que se propone para ajustar los datos experimentales.

3. RESULTADOS

En las figuras 3, 4 y 5 se presentan, para una concentración de polímero del 1% y una temperatura de 30 °C, los resultados estadísticos correspondientes a los diferentes modelos matemáticos respecto de los cuales se comparan los resultados del modelo que se propone (figura 6 y tablas I y II). El objetivo que se persigue no es simplemente maximizar los coeficientes de correlación, sino hacer las consideraciones necesarias respecto de la estimación de los parámetros. Así, en las gráficas (A), se representan, mediante puntos, la respuesta transitoria de los hidrogeles frente a un cambio abrupto en la velocidad de cizalla, así como el ajuste de la misma (línea continua) mediante los diferentes modelos matemáticos cuyas relaciones funcionales aparecen explícitamente en las mismas. En las gráficas (B), se representan la distribución de residuales estandarizados (RS) que permiten una manera efectiva de detectar deficiencias en los modelos. Es conocido que el estudio de estas magnitudes permite evidenciar ciertas características como no linealidades en las variables de predicción, variables de predicción importantes no incluidas en el modelo o la detección de observaciones aberrantes.

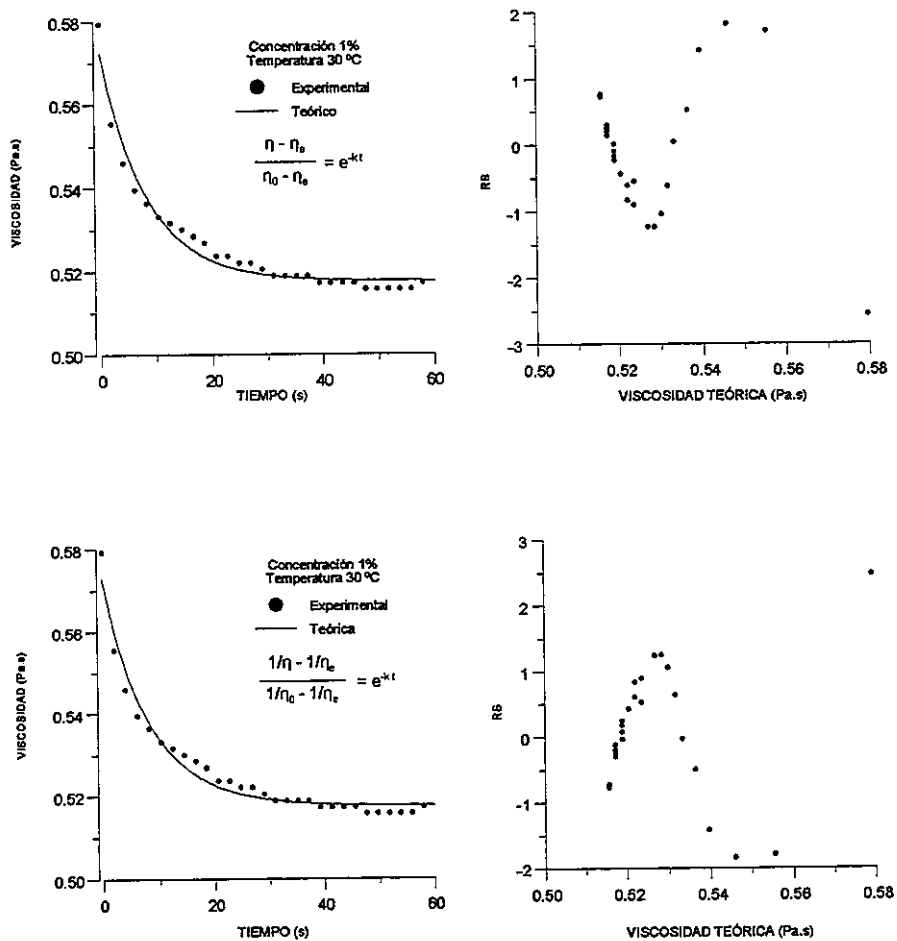


Figura 4

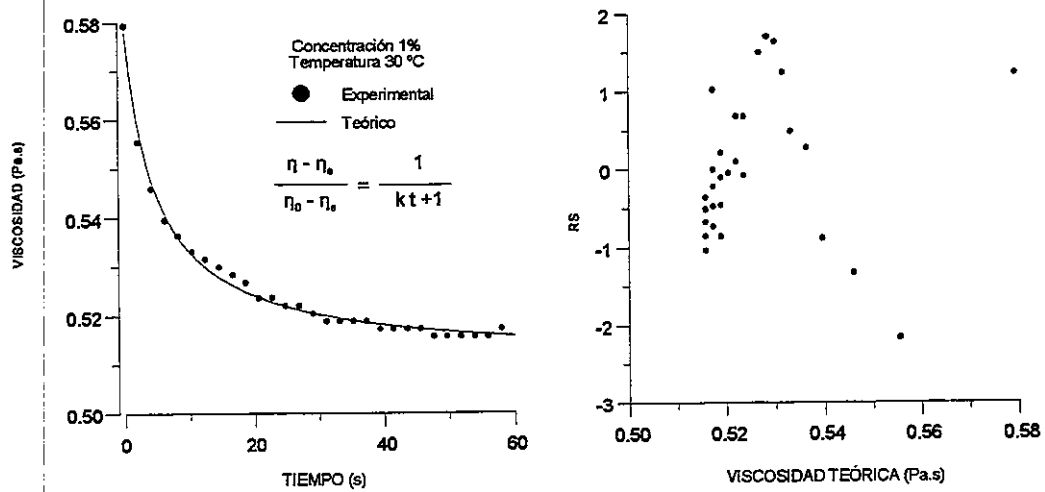


Figura 5

Es como resultado de la interpretación de dichas representaciones que se deduce la conveniencia de rechazar los modelos presentados en las figuras 3, 4 y 5 en favor del modelo de dos funciones exponenciales (figura 6). En las tablas I y II se presentan, como información complementaria, los resultados del análisis de regresión no lineal con la estimación de los parámetros del modelo de dos parámetros estructurales (6) y la matriz de covarianzas respectivamente.

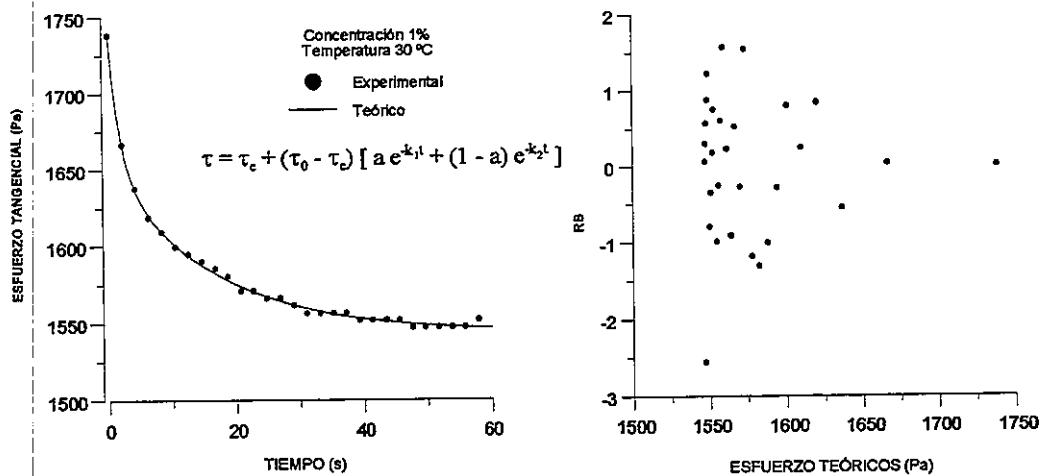


Figura 6

	Parámetro	Error	Intervalo Confianza 95%	
			Inferior	Superior
τ_e	1543.77	1.35	1541.00	1546.55
τ_0	1738.13	1.98	1734.05	1742.20
k_1	0.56	0.06	0.437	0.671
k_2	0.062	0.004	0.053	0.070
a	0.44	0.02	0.40	0.49

Tabla I

	τ_e	τ_0	k_1	k_2	a
τ_e	1	0.03	0.50	0.89	-0.60
τ_0	0.03	1	0.22	0.05	0.19
k_1	0.50	0.22	1	0.70	-0.78
k_2	0.89	0.05	0.70	1	-0.84
a	-0.60	0.19	-0.78	-0.84	1

Tabla II

3. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bird, R.B. et al. (1987) Dynamics of Polymeric Liquids (Vol I). John Wiley & Sons.
- [2] Mewis, J. (1994) La tixotropie. Les Cahiers de Rhéologie XIII: 2-9.
- [3] Llorens, J. et al. (1994) Thixotropic behavior of clay colloids with soluble additives. Proc. Fourth European Rheology Conference.
- [4] Barracó, M. et al. (1996) Rheological behavior of products for external pharmaceutical applications. Case of Carbopol® gels. Proc. XXIIth International Congress On Rheology.
- [5] Torres, R. (1997). Tesis Doctoral: Caracterització reològica estacionària i tixotropia d'hidrogels i la seva utilització com a matriu d'alliberament controlat.
- [6] Ferguson, J. et al. (1991) Applied Fluid Rheology. Elsevier Science.
- [7] Dolz, M. et al. (1995) Shear Stress Synergism and Relative Thixotropic Area. Journal of Pharmaceutical Sciences 84:728-732.
- [8] SAS Institute Incorporated (1990) User's Guide.
- [9] Wolfram Research Inc. (1993) Guide to Standard Mathematica Packages:396-399.

CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE LAS TRANSICIONES DE FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS EN UN SISTEMA ACUOSO DE UN TENSIOACTIVO NO IÓNICO POLIETOXILADO

Moros, J.E. ⁽¹⁾; Cordobés F. ⁽¹⁾; Franco, J.M. ⁽²⁾; Gallegos C. ⁽²⁾

⁽¹⁾ Dep. Ingeniería Química. Facultad de Química. Univ. de Sevilla. c/ Prof. García González s/n. 41012 Sevilla.

⁽²⁾ Dep. Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. Univ. de Huelva. Carr. Huelva-La Rábida s/n 21819 Palos de la Frontera (Huelva).

El conocimiento del comportamiento reológico de cristales líquidos liotrópicos de tensioactivos es de gran importancia, tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado. Así, sus campos de aplicación abarcan la industria de detergentes, cosmética, farmacéutica, emulsiones y sistemas dispersos en general, etc.

Los diagramas de fases de los tensioactivos no iónicos del tipo alcoholes polietoxilados presentan, en función de su balance hidrófilo-lipófilo, una sucesión de estructuras líquido-cristalinas liotrópicas. Las más comunes son la cúbica, la hexagonal y la laminar.

El objetivo central de este trabajo ha sido el de caracterizar las transiciones de fases del tipo: hexagonal-cúbica-laminar-fase isotrópica rica en tensioactivo, a través de los cambios que se producen en sus propiedades viscoelásticas lineales y viscosas. Para ello se han utilizado reómetros de esfuerzo controlado y de velocidad de cizalla controlada, así como técnicas complementarias (microscopía óptica y medidas del índice de refracción) para detectar las transiciones entre las distintas mesofases.

FLUJO ESTACIONARIO DE FASES LÍQUIDO-CRISTALINAS LAMINARES

F. CORDOBÉS⁽¹⁾; C. GALLEGOS⁽²⁾

⁽¹⁾ Dep. Ingeniería Química. Facultad de Química. Univ. de Sevilla. c/ Prof. García González s/n. 41012 SEVILLA. fcordobe@cica.es

⁽²⁾ Dep. Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. Univ. de Huelva. Carr. Huelva-La Rábida s/n 21819 PALOS DE LA FRONTERA (HUELVA). cgallego@uhu.es

RESUMEN

Se ha efectuado una caracterización del flujo estacionario, mediante la realización de curvas de flujo en distintos reómetros, de la fase líquido-cristalina laminar de un sistema tensioactivo no iónico/hidrocarburo/agua. El comportamiento viscoso encontrado es el típico de un fluido estructural presentando una tendencia a una viscosidad límite newtoniana a muy bajas velocidades de cizalla y, posteriormente, un descenso, inicialmente potencial, de aquella. No obstante, a velocidades de cizalla superiores, dependientes de la composición del sistema se detectan comportamientos anómalos, como pueden ser diversas regiones de descenso pseudoplástico de la viscosidad o aumento de viscosidad, relacionados con la aparición de estructuras inducidas por cizalla.

ABSTRACT

The steady-state flow behaviour of a lamellar surfactant liquid crystalline phase has been studied, using both controlled-stress and controlled-rate rheometers. Both binary and ternary systems (containing heptane) have been prepared. The flow behaviour of these systems is typical of a structured fluid, showing a tendency to a zero-shear-rate-limiting viscosity and, after a critical shear rate, a shear-thinning behaviour. Nevertheless, the behaviour in the shear-thinning region can not be defined by a single power-law index. Thus, depending on the system composition two or three power-law regions may be observed, or, even, an increase in viscosity at intermediate shear rate. This behaviour has been related to the development of shear induced structures.

1. INTRODUCCIÓN

El conocimiento del comportamiento reológico de cristales líquidos liotrópicos de tensioactivos es de gran importancia, tanto desde el punto de vista fundamental como aplicado. Así, sus campos de aplicación abarcan la industria de detergentes, cosmética, farmacéutica, emulsiones y sistemas dispersos en general, etc^[1].

Los diagramas de fases de los tensioactivos no iónicos del tipo alcoholes polietoxilados presentan, en función de su balance hidrófilo-lipófilo, una sucesión de estructuras líquido-cristalinas liotrópicas^[2,3]. Una de las más comunes es la fase líquido-cristalina laminar, que está formada por bicapas de tensioactivo separadas por capas de agua. En las bicapas de tensioactivo los grupos hidrófobos se orientan hacia dentro, unos contra otros, y los grupos hidrófilos se colocan en la interfase en contacto con la capa

acuosa. Al igual que las otras fases líquido-cristalinas, la fase laminar es policristalina, es decir, está compuesta de microdominios líquido-cristalinos que interaccionan entre sí^[4].

La mayoría de los estudios realizados sobre la reología de fases líquido-cristalinas laminares se han centrado en la caracterización de su comportamiento en flujo estacionario y transitorio. El comportamiento en flujo estacionario de la fase líquido-cristalina laminar está fuertemente influenciado por la historia termomecánica reciente, es decir, por las condiciones de precizalla y las velocidades de cizalla obtenidas finalmente. Diversos autores han encontrado tanto características pseudoplásticas, con una variación potencial de la viscosidad con la velocidad de cizalla^[5,6], como comportamiento de tipo plástico, con la presencia de un aparente esfuerzo umbral^[7]. Otros autores, por el contrario, han encontrado un comportamiento estructural, con una viscosidad límite a bajas velocidades de cizalla, al estudiar la fase líquido cristalina laminar de un sistema oleato de sacarosa/agua^[8].

No obstante, otros autores^[9] han detectado estructuras inducidas por cizalla, dependiendo del intervalo de velocidades de cizalla estudiado y, desde luego, de la naturaleza del tensioactivo utilizado. Dichas modificaciones estructurales pueden inducir respuestas reológicas no esperadas.

Objetivo central de este trabajo ha sido, consecuentemente, el de caracterizar el comportamiento viscoso de la fase líquido-cristalina laminar, detectada por microscopía de luz polarizada, en un sistema tensioactivo no iónico/agua (con o sin adición de hidrocarburo) en un amplio intervalo de velocidades de cizalla.

2. EXPERIMENTAL

Se han utilizado un tensioactivo no iónico, un disolvente orgánico y agua destilada para la preparación de los sistemas. El tensioactivo utilizado ha sido un polietilenglicol (EO=10) nonilfenil éter (NPFE-10, de nombre comercial Tritón N-101) de Sigma (San Luis, EE.UU.), y como disolvente orgánico heptano de Panreac (Barcelona, España), de calidad analítica. El intervalo de concentraciones estudiado ha estado comprendido entre un 60 y 75% (p/p) de tensioactivo para sistemas binarios, y entre un 50 y 75% (p/p) de tensioactivo y un máximo de un 30% (p/p) de heptano, para los sistemas ternarios.

La fase líquido-cristalina laminar fue detectada mediante microscopía de luz polarizada^[10], utilizando un microscopio Carl-Zeiss (Alemania), modelo Standard 142, provisto de analizador, polarizador y platina giratoria termostatable con termómetro incorporado, conectado a un termostato.

Las medidas reológicas se han efectuado en dos tipos de reómetros: uno de esfuerzo controlado RS100 utilizando un sistema sensor del tipo cono-placa (60 mm, 4°), y otro de velocidad de deformación controlada CV100/CV20N, utilizando un sistema sensor Mooney-Ewart ME15, ambos de la firma Haake (Karlsruhe, Alemania). Todas las medidas fueron realizadas a la temperatura de 25°C.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan las curvas de flujo para un sistema binario y para otro ternario, obtenidas en un amplio intervalo de velocidad de cizalla (10^{-6} - 300 s^{-1}), por superposición de los resultados obtenidos en un reómetro de esfuerzo controlado y en otro de velocidad de deformación controlada. El comportamiento es cualitativamente similar para todos los sistemas estudiados, aunque para valores altos e intermedios de velocidad de cizalla, el comportamiento depende de la composición del sistema. Así, la variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla, hasta valores de cercanos a 10 s^{-1} , es característica de un fluido estructurado, presentando una primera zona, a muy bajas velocidades de cizalla, con una clara tendencia a un valor de viscosidad límite newtoniana, η_0 , y, posteriormente, un primer descenso potencial de la viscosidad. El modelo A de Carreau describe satisfactoriamente la variación descrita:

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right)^s} \quad (1)$$

donde $\dot{\gamma}_c$ es la velocidad de cizalla crítica a la que aparece el descenso pseudoplástico de viscosidad y s es un parámetro relacionado con la pendiente de la zona potencial.

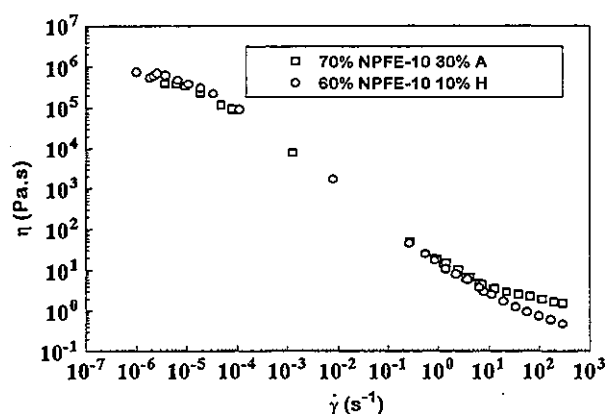


Figura 1

La figura 2 muestra las curvas de flujo, a 25°C , de los distintos sistemas binarios estudiados, así como su ajuste al modelo A de Carreau. Puede observarse que la viscosidad límite a bajas velocidades de cizalla aumenta con la concentración de tensioactivo. Del mismo modo, en la figura 3 se presentan curvas de flujo para los sistemas ternarios que contienen 60% (p/p) de tensioactivo. Así, se alcanza un máximo de viscosidad límite para un contenido en heptano del 10% (p/p). De forma general, la solubilización de heptano en la fase líquido-cristalina provoca un aumento inicial de los valores de η_0 , alcanzándose un máximo para un determinado contenido en heptano, el cual disminuye al aumentar el contenido en tensioactivo.

El flujo viscoso de la fase laminar es mucho más complejo cuando se estudia su respuesta en un intervalo de velocidades de cizalla comprendido entre 1 y 300 s^{-1} . Así, puede aparecer más de una zona de descenso potencial de la viscosidad, e incluso aumentos de ésta a velocidades de cizalla intermedias, dependiendo de la composición del sistema de la viscosidad, con índices de flujo significativamente distintos (figura 4).

Se encuentran valores similares de n (alrededor de 0,6) para todos los sistemas binarios excepto para el que contiene menor cantidad de NPFE-10 (que presenta un mayor valor de la pendiente (0,77). Igual ocurre para la segunda zona de descenso potencial, donde el mayor valor de m es nuevamente para el sistema que contiene 60% (p/p) de tensioactivo, aunque hay que destacar que los valores de m son siempre inferiores a los de n , probablemente debido a un efecto resultante del alineamiento de las bicapas del cristal líquido en la dirección de flujo, amortiguado por una tendencia a la formación de vesículas, lo que implicaría una tendencia a un aumento de viscosidad.

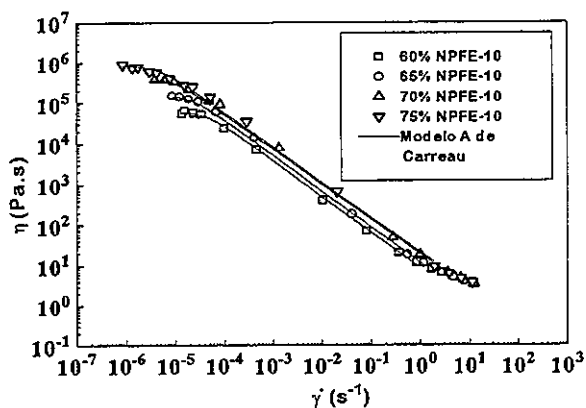


Figura 2

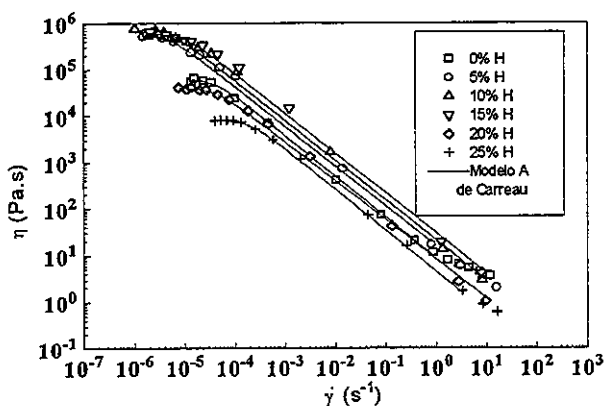


Figura 3

Los sistemas ternarios pueden presentar un comportamiento aún más complejo. Así, en la figura 5 se muestran las curvas de flujo para sistemas que contienen 60% (p/p) de NPFE-10, en función del contenido en heptano. Puede observarse que los sistemas que contienen 5, 10 y 25% (p/p) de heptano presentan dos zonas de descenso potencial de la viscosidad, siendo la pendiente de la primera zona algo más pronunciada para los sistemas con contenido en heptano superior al 5% (p/p), no existiendo diferencias notables en los valores de la pendiente para la segunda zona. Los sistemas que contienen 15 y 20% (p/p) de heptano presentan una única zona potencial con valores de la pendiente análogos a los de la primera zona potencial del resto de los sistemas. Dichos sistemas son los que presentan mayores características elásticas para contenidos en tensioactivo del 60%.

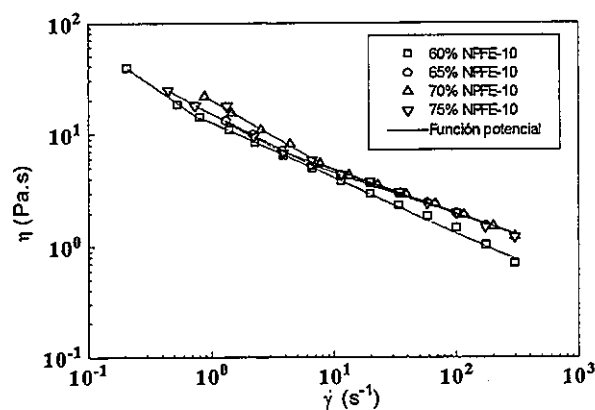


Figura 4

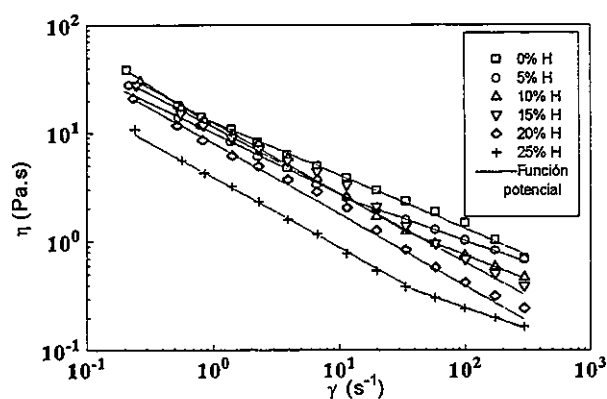


Figura 5

Una evolución más compleja de la viscosidad con la velocidad de cizalla puede observarse en la figura 6, donde se presentan las curvas de flujo obtenidas en un reómetro de velocidad de deformación controlada para sistemas con una concentración del 55% (p/p) y contenidos de heptano del 25 y 30% (p/p). Para el sistema con un contenido del 25% (p/p) de heptano se produce un brusco incremento de viscosidad, a velocidades de cizalla intermedias, probablemente debido a la formación de vesículas esféricas, tendencia que parece menos acusada en el sistema con 30% (p/p) de heptano. Un comportamiento similar ha sido encontrado por Roux y col. (1994). Estos autores encontraron formación de vesículas esféricas al someter a cizalla fases líquido-cristalinas laminares^[9]. Dicha transición puede ser discontinua ($\Delta\eta \neq 0$), produciéndose un salto en los valores del esfuerzo o de la viscosidad o continua ($\Delta\eta = 0$). Un efecto similar produce un aumento de la concentración de tensioactivo para altos contenidos constantes en heptano. Así, para sistemas con menor concentración de tensioactivo existe un salto en los valores de la viscosidad, mientras que para el sistema con mayor concentración en tensioactivo no se produce dicho salto, produciéndose la transición de forma continua.

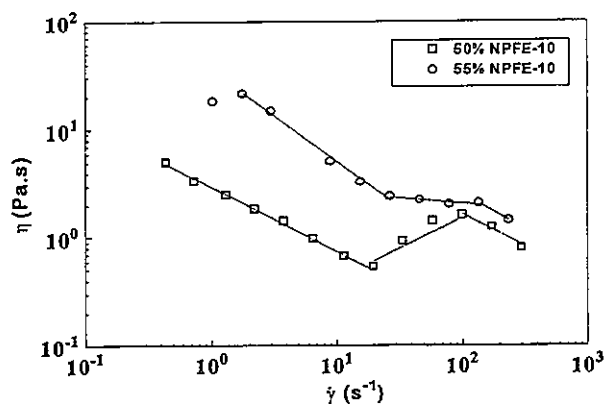


Figura 6

4. CONCLUSIONES

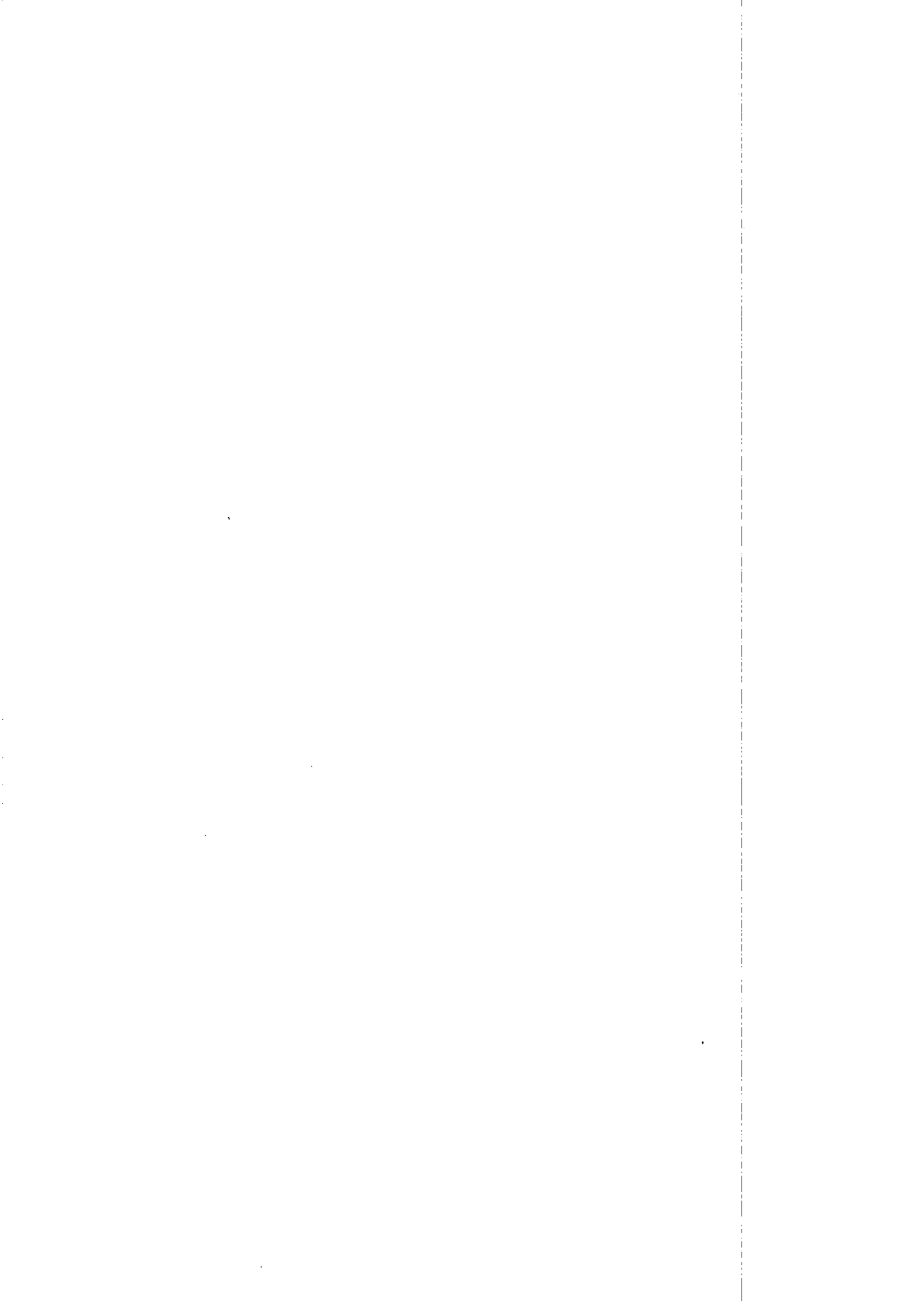
El comportamiento viscoso de la fase laminar es típico de un fluido estructural, presentando una tendencia a una viscosidad newtoniana a muy bajos valores de velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$, posteriormente, un descenso, inicialmente potencial, de aquella. No obstante, a velocidades de cizalla superiores cuya magnitud depende de la composición del sistema, se detectan comportamientos anómalos: diversas regiones pseudoplásticas (con distintos índices de flujo), o incluso, aumentos de viscosidad con la velocidad de cizalla. Este comportamiento es característico de la aparición de estructuras inducidas por cizalla.

5. REFERENCIAS

- [1] García Domínguez, J.J. (1980) en *Tensioactivos y Detergencia*, Dossat, Madrid.
- [2] Tiddy, G.J.T. (1980) *Physics Reports*, **57**, 1.
- [3] Mitchell, D.J.; Ninham, B.W. (1981) *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **77**, 601.
- [4] Kilpatrick, P.K.; Khan, S.A.; Tayal, A.; Blackburn, J.C. (1994) en *Structure and Flow in Surfactants Solutions*, Herb, C.A. y Prud'homme, R.K. (eds.), 229, A.C.S., Washington D.C.
- [5] Lockwood, F.E.; Benchaita, M.T.; Friberg, S.E. (1987) *Asle Transactions*, **30**, 539.
- [6] Robles-Vásquez, O.; Corona-Galvan, S.; Soltero, J.F.; Puig, J.E.; Tripodi, S.B.; Vallés, E.; Manero, O. (1993) *J. Colloid Interface Sci.*, **160**, 65.
- [7] Paasch, S.; Schambil, F.; Schwuger, M.J. (1989) *Lagmuir*, **5**, 1344.
- [8] Madiedo, J.M.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Muñoz, J.; Gallegos, C. (1994) *Colloid Surf. A*, **82**, 59.
- [9] Roux, D.; Nallet, F.; Diat, O. (1994) en *Structure and Flow in Surfactants Solutions*, Herb, C.A. y Prud'homme, R.K. (eds.), A.C.S., Washington, 300.
- [10] Cordobés, F.; Muñoz, J.; Gallegos, C. (1997) *J. Colloid Interface Sci.*, **187**, 401.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo forma parte de un proyecto de investigación subvencionado por la CICYT (proyecto PB92-0664). Los autores agradecen la concesión de esta ayuda.



INDEX par auteur

ABBAS G.	303	CONDE B.	455
ADRIA M.A.	173, 589	CORCUERA M.A.	381
AGASSANT J.F.	236	CORDOBES F.	595, 596
AGOTE I.	375	CORPART J.M.	191
ALFARO M.C.	118, 178	COTTON J. P.	325
ALLAF K.	581	COUSSOT Ph.	419, 476
ALLAL A.	76	CREFF R.	326
ANGLEROT D.	427	CRESELY R.	274, 281
ANTONINI G.	496	CRETON C.	5
AOMARI N.	433	DANIEL G.	483
ARMAN J.	268	DECROIX F.	448
ARNAUD L.	462	DECROPPE J. P.	274, 281
ATTANE P.	35	DELAUNAY C.	542
AUBRY T.	191	DEMAY Y.	236
BAHMED A.	496	DERAIL C.	137
BAPTISTA E.	527	DE ZARRAGA A.	405
BARBOSA T.	527	DIOGO A.C.	527
BARRACO M.	173, 589	DOUBLIER J.L.	152
BARRES C.	197	DUBOIS I.	105
BASTIDA S.	363	DUBOIS N.	502
BAZIARD Y.	296	DUCLOS R.	550
BERNES A.	288	DUPUIS D.	59
BESQ A.	441	DURAND G.	513
BLOND G.	99	EGUIAZABAL J.I.	363
BOKOBZA L.	203	EL BOUNIA N.	11
BONGIOVANNI J.M.	427	EL HERR N.	357
BONNET A.	258	EMPIS J.	112
BORDADO J.	527	FABREGUE E.	52
BOUE F.	325, 339, 345	FAKHFAKH Z.	558
BOURRET E.	542, 550	FERGUSON J.	118
BOUTATAR K.	250	FERNANDEZ M.	369
BOUTIN C.	462	FINOT E.	447
BOUVIER J.M.	131	FOURATI N.	558
BROCHETTE P.	11	FORMAUX-DEMANGE V.	325
BROSSARD C.	550	FRANCO M.	399
BRÛLET A.	325	FRANCO J.	112
BUAH-ACKIM E.	167	FRANCO J.M.	595
CAMBERLIN Y.	258	FRANÇOIS J.	520
CANTONI P.	152	FULCHIRON R.	217
CAYRE I.	349	GALLEGO FERRER G.	87
CARREAU P.J.	223	GALLEGOS C.	93, 112, 411, 455, 595-6
CARROT C.	131, 250	GAUDU R.	433
CASANDJIAN C.	448	GAUFFINET S.	447
CASSAGNAU Ph.	217	GAUTHIER C.	476
CAVALIER K.	536	GAY C.	19
CAYSSIALS F.	34	GIBERT F.X.	65, 76
CHAMBRION P.	49	GLINEL K.	144
CHAMPION D.	99	GOEDEL W.A.	333
CHARNAY C.	52	GHORBEL D.	159
CHINESTA F.	209	GOMEZ RIBELLES J.L.	87
CHOPLIN L.	447	GOTSIS A.D.	386
CLARACQ J.	263	GOUDONNET J.P.	447
CLEMENT F.	203	GRASSL B.	52
CLEMENT P.	573	GRESSER L.	65
COGNET G.	303	GRIMANDI G.	566

GRMELA M.	223	MARTINEZ-BOZA F.	455
GUERRA M.	427	MARTINOTY P.	325
GUERRERO A.	124	MAUFFREY J.	236
GUILLET J.	131, 250	MAURY L.	542
GURAYA C.	375	MAZOYER J.	581
HABAS J. P.	326, 357, 520	MEDDA B.	288
HABIB P.	26	MEDERIC P.	242
HARISMENDY I.	381	MELINGE Y.	470
HARRAN D.	268	MENGUAL O.	349
HARTMANN V.	274, 281	MERLE C.	566
HARZALLAH O.	59	MESLIN F.	209
HASSOUNE B.	296	MEUNIER G.	349
HELD B.	65	MICHALSKI D.	309
HERNANDEZ M.	365	MICHEL A.	217
HILLIOU L.	325	MIRANDA J.	124
HUDSON N.E.	118	MOAN M.	191, 242
HUGUET J.	144	MONDRAGON I.	381, 399
HUITRIC J.	242	MONNERIE L.	203
HUMBERT C.	281	MONNET Ph.	441
IOOSS P.	566	MONTFORT J. P.	263
JARRIN J.	242	MORFIN I.	345
JENKINSON I.	511	MOROS J.E.	595
JOURNEAU C.	303	MOULES C.	167
JULIAC E.	268	MULLER G.	105, 144, 483
KELLER P.	325	MULLER R.	185
KERLO L.	137	MUÑOZ J.	118, 178
LACABANNE C.	288	MUÑOZ M.E.	405
LACROIX C.	223	MUTIN J.C.	447
LAKROUT H.	5	NACHBAUR L.	447
LALANNE L.	326	NADJI D.	476
LANOS C.	448, 470	NASSIET V.	296
LAQUERBE M.	448, 470	NAVARRO J.	455
LARCHE F.	536	NAZABAL J.	363
LATAILLADE J.L.	34	NOÏK Ch.	502
LAUNAY B.	159	NONAT A.	447
LAURE P.	71	NOUGUIER J.	542
LAZKANO J.M.	392	OBERDISSE J.	339
LEBLANC J.L.	197	ODRIOZOLA A.	386
LEGER D.	558	OMARI A.	433
LE GUER Y.	326	PACHEU T.	326
LE MEINS J.F.	228	PANNETIER N.	520
LE MESTE M.	99	PANTET A.	441
LE RAY A.M.	566	PAPON E.	84
LEROUGE S.	274	PARTAL P.	124, 455
LESNIEWSKA E.	447	PARTYKA S.	52
LINDNER P.	345	PASCAULT J. P.	258
LOISEL C.	152	PASCUAL C.	178
LOPEZ B.	35	PEÑA J. J.	369, 392, 405
LUAP C.	333	PERREUR C.	357
LUCARELLI J. F.	334	PESNEAU I.	217
MAACHE-REZZOUG S.A.	581	PETIT J. A.	296
MACDONALD E.	118	PETITALOT B.	483
MADIEDO J. M.	93, 411	PEYRELASSE J.	357, 520
MARAVAL C.	288	PEYROUS R.	65
MARCHAL Ph.	447	PIAU J.M.	41
MARIN G.	76, 137	PICTON L.	105
MARTIN M. D.	381	POIRIER I. E.	513

POITOU A.	209
PONTON A.	573
PUECH K.	349
RAMACCIOTTI M.	303
RATAJCZAK P.	309
RAYMUNDO A.	112
REDZINIAK G.	573
REMIRO P.	399
REZZOUG A.	581
ROBERT M.	513
ROMAZINI G.	131
ROMERO COLOMER F.	87
SALMERON SANCHEZ M.	87
SANTAMARIA A.	1, 369, 392, 405
SAUTERAU H.	258
SCHNEIDER R.	491
SCOTTO S.	71
SECO F.J.	375
SILAGY D.	236
SNABRE P.	
ŠOSTAR S.	491
SOUCEMARIANADIN A.	35
SOUSA I.	112
SURIA P.	173, 589
TALBI-BOUCENA	513
TASSIN J.F.	228
TECANTE A.	152
TEIXEIRA-PIRES J.	236
THINET S.	462
TORDJEMAN Ph.	84
TORMES M.	392
TORRES R.	173, 589
TRANCHANT J.F.	533
TROMPETTE J.L.	52
VAN DAMME H.	502
VARLET J.	203
VAXELAIRE J.	427
VEGA J.F.	369
VELEZ G.	118
VENET Ch.	502
VERDIER C.	41
VERDU SANCHEZ E.	87
VERGNES B.	236
VILLENAVE J.J.	84
WARBURTON B.	549
WALICKA A.	309, 317
WALICKI E.	309, 317
WEROZUB F.	303
ZALDUA A.	375



GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

La RHEOLOGIE (du grec rheô "couler, le suffixe logie désignant une science) est la science de la matière en écoulement, des contraintes qu'il faut lui appliquer et des modifications structurelles qui en résultent.

La matière simplement déformée est un cas particulier. Les phénomènes relevant de la mécanique des fluides Newtonienne, de l'élasticité Hookéenne, du simple transport d'électrons sont des cas limites.

UNIVERSELLE, on la rencontre dans tous les domaines de l'activité humaine aussi bien que dans les phénomènes naturels. Ses applications vont de la mise en forme des produits industriels quel qu'en soit le matériau, aux comportements de la matière vivante, en passant par la tenue des pneumatiques ou la durabilité des constructions. Son impact économique est donc considérable.

INTERDISCIPLINAIRE, elle fait appel à la MECANIQUE, à la PHYSIQUE, à la CHIMIE, aux MATHÉMATIQUES, à la BIOLOGIE qui lui fournissent ses instruments de base, et se montre utile à chacune de ces disciplines.

ASSOCIATION SANS BUT LUCRATIF à vocation purement scientifique fondée en 1964 et régie par la Loi de 1901, le GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE a pour OBJECTIFS de contribuer au DEVELOPPEMENT des études et recherches relatives à la Rhéologie et de favoriser la DIFFUSION ou le TRANSFERT des progrès accomplis dans ses diverses branches.

Dans ce but, le GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE:

- Organise un COLLOQUE NATIONAL ANNUEL.
- Edite des CAHIERS consacrés aux exposés scientifiques (une soixantaine de numéros édités à ce jour), et un BULLETIN consacré aux informations courantes.
- Contribue à la clarification du langage par l'établissement d'un DICTIONNAIRE.
- Favorise le développement de l'enseignement et de la recherche, le transfert des connaissances, dans les domaines de la Rhéologie.
- Offre une bourse et un prix annuel.
- Est membre du COMITE INTERNATIONAL DE RHEOLOGIE et entretient des relations avec les SOCIETES DE RHEOLOGIE d'autres pays.
- S'associe avec d'autres sociétés savantes ou professionnelles, dans le but de mieux promouvoir la Rhéologie, science universelle et interdisciplinaire.



COLLOQUES ANNUELS DU GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

1.	Rhéologie de systèmes à deux phases	1965
2.	Aspects énergétiques en Rhéologie	1966
3.	Progrès récents des effets du 2ème ordre	1967
4.	Rhéologie en relation avec la structure	1968
5.	Comportement mécanique des matériaux composites	1969
6.	Influence de la température et de la pression sur les comportements rhéologiques	1970
6. bis	Rhéologie et hydrotechnique	1971
7.	Viscoplasticité	1972
8.	Rhéologie des bétons	1973
9.	Phénomènes de surface	1974
10.	Influence de la température sur les comportements rhéologiques	1975
11.	Rhéologie des corps mous	1976
12.	Thermodynamique des comportements rhéologiques	1977
13.	Aspects rhéologiques de la mécanique de la rupture	1978
14.	Rhéologie des couches minces	1979
15.	Comportement rhéologique es structure des matériaux	1980
16.	Application de la rhéologie aux problèmes de fabrication industrielle	1981
17.	Comportement rhéologique sous sollicitations rapides ou dynamiques	1982
18.	Méthodes et appareils de mesure Rhéologique	1983
19.	Rhéologie des matériaux anisotropes	1984
20.	Vingt ans du Groupe Français de Rhéologie: progrès récents	1985
21.	Rhéologie des fluides hétérogènes	1986
22.	Rhéologie des fluides industriels	1987
23.	Endommagement et rhéologie des solides	1988
24.	Rhéologie et industries alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques	1989
25.	Rhéologie des Matériaux du Génie Civil	1990
26.	Rhéologie des surfaces et interfaces	1991
27.	Rhéologie des suspensions	1992
28.	Rhéologie des Polymères fondus	1993
29.	La Thixotropie	1994
30.	Les Développements récents en Rhéologie	1995
31.	Rhéologie et Structure	1996
32.	Rhéologie des matériaux pour les industries agro-alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques	1997
33.	Rhéologie des systèmes polyphasés: rôle des interfaces et interphases	1998

Les Comptes rendus des Colloques Annuels peuvent être obtenus en s'adressant au Secréariat du Groupe Français de Rhéologie.

GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Association régie par la loi du 1.07.1901 - J.O. du 30.07.1964

J. MANDEL (Président Fondateur 1964-1967)

M. JOLY (1967-1970)

B. PERSOZ (1970-1973)

P. HABIB (1973-1976)

R. COURTEL (1976-1979)

C. HUET (1979-1983)

J.D. WEBER (1983-1987)

D. BOURGOIN (1987-1991)

J.M. PIAU (1991-1995)

Président Actuel : R. GAUDU



