

Un nouveau type de mélangeur: réalisation d'un prototype et premiers résultats

R. Muller, M. Bouquey, L. Abbas, B. Triki

*Laboratoire d'Ingénierie des Polymères pour les Hautes Technologies UMR 7165
Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux, Université Louis Pasteur
25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2*

Résumé : On décrira un nouveau mélangeur de laboratoire basé sur un concept de fonctionnement original. La chambre de mélange est séparée en deux par un élément de mélange statique. La matière à mélanger est poussée alternativement de part et d'autre de cet élément de mélange grâce à deux pistons qui coulisent en opposition. L'élément de mélange permet également l'alimentation et la purge des deux chambres de mélange. Ainsi conçu, ce nouveau mélangeur se distingue de l'ensemble des appareils existants par a) une étanchéité aux liquides de faible viscosité ainsi qu'aux gaz, b) la possibilité de mettre en forme directement des échantillons à l'issue de l'étape de mélange, c) une possibilité de fonctionnement dans un mode continu, semi-continu ou discontinu, d) la possibilité d'associer plusieurs unités en série. De par ces caractéristiques, ce dispositif peut également être le lieu de réactions chimiques dans un milieu évoluant vers de fortes viscosités y compris en présence de réactifs très volatils et donc opérer en tant que réacteur de polymérisation continu ou batch. Enfin, en adaptant une filière instrumentée en sortie de ce dispositif, il peut fonctionner comme un rhéomètre capillaire à pré-cisaillement contrôlé. Une première version d'une unité du mélangeur/réacteur basé sur ce concept a été construite et son efficacité en tant que mélangeur a été testée pour différents mélanges de polymères.

Mots-clé : mélangeur, rhéomètre à pré-cisaillement, réacteur continu, réacteur discontinu, mélanges de polymères.

1. Introduction

L'opération de mélange constitue une étape clé pour de nombreux procédés de mise en oeuvre et ce dans différents secteurs industriels. L'élaboration de matériaux avancés se heurte souvent à la difficulté de disperser de manière efficace les différents constituants d'un système multiphasique. On peut citer quelques exemples bien connus comme la nanostructuration de copolymères obtenus in-situ par des réactions de greffage à l'état fondu [1], l'exfoliation de nanocharges dans une matrice polymère [2] ou le mélange de fluides ayant des viscosités très différentes, comme par exemple un monomère dans un polymère de viscosité élevée [3]. Dans l'industrie agroalimentaire ou cosmétique un problème typiquement rencontré consiste à disperser un fluide de type Bingham dans un liquide newtonien de faible viscosité. Dans l'industrie pharmaceutique, il est souvent difficile de disperser de façon homogène un principe actif présent à de très faibles concentrations.

Les outils de mélange existants vont des mélangeurs discontinus (mélangeurs internes) aux mélangeurs semi-continus ou continus comme les extrudeuses ou les mélangeurs statiques. Autant dans les services de R&D que dans la production en petites quantités de matériaux à haute valeur ajoutée, un besoin est apparu pour des outils de mélange à petite échelle, avec un débit typique de

1 à 50 kg par jour. Jusqu'à ce jour, la plupart des mélangeurs dans cette gamme et disponibles commercialement sont basés sur une réduction d'échelle de mélangeurs industriels, comme par exemple les extrudeuses bi-vis miniatures développées par Thermo et DSM avec des volumes de mélange de l'ordre de 10cc. D'autres dispositifs, qui tentent de privilégier la composante élongationnelle de l'écoulement ont été décrits récemment dans la littérature [4,5]. En effet il est généralement admis que les écoulements élongationnels augmentent l'efficacité des mécanismes de dispersion. Il reste que tous ces équipements comportent un certain nombre de désavantages, en particulier une diminution de l'efficacité du mélange par rapport à des mélangeurs à plus grande échelle, l'impossibilité de contrôler la concentration de composants volatils, et la difficulté d'effectuer des prélèvements en cours de procédé ou de réaliser directement des éprouvettes de dimensions bien définies en fin de procédé.

Cet article décrit un nouveau concept de mélangeur, appelé par la suite Ram-stat MiXer (RMX) et basé un outil de mise en oeuvre des caoutchoucs breveté dans les années 60 [6]. Comme on le verra plus loin, ce concept permet de dépasser plusieurs limitations et désavantages des mélangeurs existant à ce jour :

- En particulier, un mélangeur reposant sur ce concept peut être facilement rendu étanche aux

liquides et aux gaz et peut également fonctionner dans différents modes (discontinu, semi-continu ou continu).

- De ce fait, le mélangeur peut également fonctionner comme un réacteur chimique parfaitement agité particulièrement adapté à des liquides de hautes viscosités contenant des composants volatils.

- De par sa conception, le système est modulaire et peut comporter plusieurs réacteurs ou unités de mélange en série.

- De plus, il est possible d'adapter un moule en sortie du mélangeur ; ceci permet d'obtenir directement (sans étape supplémentaire de transfert et de compression comme sur les appareils existants) des prélèvements à différentes étapes du procédé, sous forme d'éprouvettes de dimensions bien définies.

- Enfin, différents types de capteurs (température, pression, optique, diélectrique, ...) peuvent facilement être adaptés sur un mélangeur basé sur le concept RMX. En particulier, si une filière instrumentée est montée en sortie du mélangeur, celui-ci peut fonctionner comme un rhéomètre capillaire dans lequel la matière subit une histoire de déformation contrôlée avant la mesure (rhéomètre à pré-cisaillement).

Un premier prototype constitué d'une seule unité de mélange a été conçu, réalisé et testé sur quelques mélanges de polymères.

2. Description du concept RMX

Il est basé sur l'écoulement alternatif des liquides à mélanger à travers un élément de mélange statique. Comme le montre la figure 1, une unité de mélange est constituée de deux chambres cylindriques séparées par l'élément de mélange statique. Deux pistons (pilotés soit par voie électrique soit par voie hydraulique) poussent la matière alternativement d'une chambre à l'autre à travers l'élément de mélange :

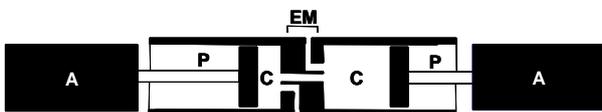


Figure 1: A actionneurs ; P pistons ; C chambres de mélange ; EM élément de mélange.

Les conditions opératoires sont alors définies par le nombre de cycles (allers-retours des pistons), la pression exercée par les pistons sur la matière dans les chambres et la géométrie de l'élément de mélange statique. Pour le premier prototype réalisé, l'élément de mélange est une simple contraction constituée d'une plaque percée d'un canal unique de diamètre plus faible que celui des chambres. En plus de ce canal de transfert

permettant l'écoulement de la matière d'une chambre à l'autre, l'élément de mélange comprend deux canaux supplémentaires pour l'alimentation initiale des constituants et pour l'échantillonnage et la récupération du mélange en fin de procédé (voir figure 2).

Les principaux avantages d'un mélangeur basé sur le concept RMX qui le différencie de l'ensemble des mélangeurs de laboratoire existants sont:

- a) son étanchéité aux liquides et aux gaz si des joints appropriés sont placés sur les pistons au contact de la surface intérieure des chambres de mélange

- b) dans le cas d'un fonctionnement en mode batch, la possibilité de prélever des échantillons par le canal de sortie ou de mouler des éprouvettes en connectant un moule à la sortie de l'élément de mélange.

- c) la composante élongationnelle élevée de l'écoulement convergent et divergent à l'entrée et à la sortie du canal de transfert. De plus, la géométrie de l'élément de mélange peut être facilement modifiée et optimisée pour un type de matériau donné.

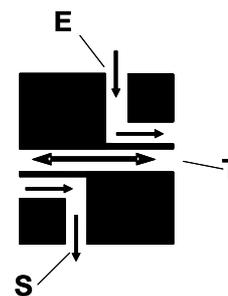


Figure 2: T canal de transfert ; E canal d'entrée ; S canal de sortie.

2. Description des modes opératoires

Le concept RMX permet d'une part de faire fonctionner une unité de mélange dans différents modes (discontinu, semi continu et continu) et d'autre part un dispositif peut associer, par exemple en série, plusieurs unités de mélange. On décrira dans ce qui suit ces différents modes opératoires.

2.1 Une seule unité en mode discontinu

Les différentes étapes du procédé en mode discontinu sont représentées dans la figure 3.

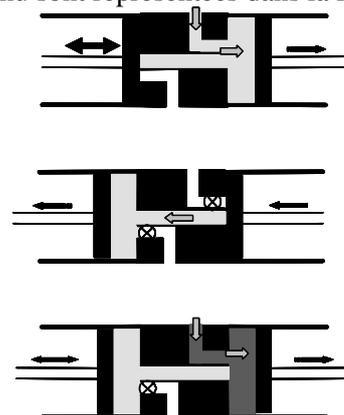


Figure 3a: Principe de fonctionnement d'une unité de mélange unique en mode discontinu. Etape d'alimentation: → sens de déplacement des pistons ; ↔ piston bloqué en position ; ⇨ écoulement de la matière ; ⊗ vanne en position fermée.

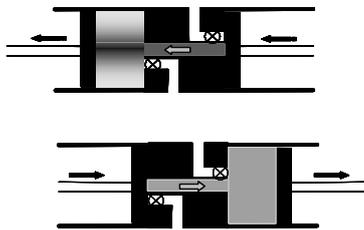


Figure 3b: Principe de fonctionnement d'une unité de mélange unique en mode discontinu. Etape de mélange.

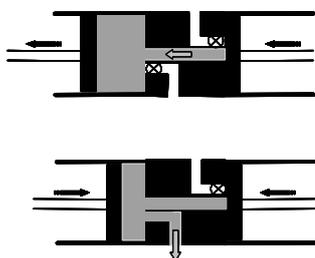


Figure 3c: Principe de fonctionnement d'une unité de mélange unique en mode discontinu. Etape de récupération/moulage.

Au cours de l'étape d'alimentation (figure 3a), plusieurs constituants peuvent être introduits successivement dans le mélangeur. Le premier (en gris clair) s'écoule à travers le canal d'alimentation dans la chambre droite; pendant cette phase, le piston correspondant recule. Avant d'introduire le second constituant (gris foncé), le premier est transféré dans la chambre de gauche en déplaçant le piston droit et en fermant les vanne des canaux d'entrée et de sortie. De cette façon, les deux constituants d'un système réactif ne seront en contact que lorsque l'opération de mélange démarre effectivement (et non pendant l'alimentation et la mise en température). Auparavant, la surface de contact se limite typiquement à la section du canal de transfert. Une fois que l'on a introduit et mis en température le second constituant, on mélange le système en déplaçant alternativement les deux pistons à vitesse imposée, la matière traversant entièrement l'élément de mélange à chaque demi-cycle (figure 3b). Lorsque l'on a atteint le nombre de cycles (où l'énergie de mélange) choisi, on ouvre le canal de sortie et la matière est poussée (par exemple dans un moule) depuis la chambre de gauche à travers le canal de sortie (figure 3c). Le concept RMX permet de rendre l'unité de mélange complètement étanche aux liquides et aux gaz. Celle-ci peut donc fonctionner à pression élevée et

en présence de constituants volatils comme des monomères. Le dispositif peut donc fonctionner comme un réacteur discontinu parfaitement agité où les échanges de chaleur entre la matière et les parois peuvent être contrôlés par le rapport longueur/diamètre des chambres de mélange.

2.2 Une seule unité en mode continu

La conception du dispositif permet également une alimentation continue en connectant une pompe ou une extrudeuse au canal d'alimentation. Dans ce cas, le volume total de matière dans le mélangeur (c'est-à-dire la somme des volumes des deux chambres) est maintenu constant en imposant le même déplacement aux deux pistons à chaque instant. On obtient de cette façon un débit de sortie constant au cours du temps et égal au débit d'entrée (figure 4).

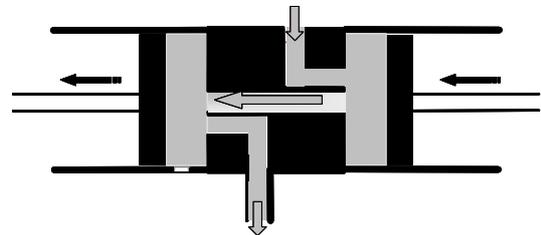


Figure 4: Principe de fonctionnement d'une unité de mélange unique en mode continu: → sens de déplacement des pistons ; ⇨ écoulement de la matière.

2.3 Une seule unité en mode semi continu

Un autre mode de fonctionnement consiste à alimenter le dispositif de façon continue en maintenant la vanne de sortie fermée. Dans ce cas, le volume de mélange augmente linéairement au cours du temps, les deux pistons se déplaçant à des vitesses différentes (figure 5).

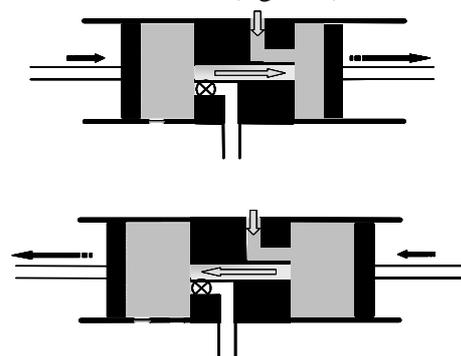


Figure 5: Principe de fonctionnement d'une unité de mélange unique en mode semi continu à deux étapes successives du procédé (les longueurs des flèches indiquent les différences de vitesse et de débit).

En solution diluée, le procédé semi continu est classiquement utilisé pour limiter la température dans le cas de réactions fortement exothermiques ou pour obtenir des copolymères à gradient de composition [7]. Notre dispositif permettrait

d'étendre ces procédés à des systèmes de haute viscosité.

2.4 Plusieurs unités associées en série – mode continu
Il est également possible d'associer deux ou plusieurs unités de mélange en série comme le montre la figure 6. Cette configuration présente plusieurs avantages lorsque le dispositif fonctionne comme un réacteur : un système à plusieurs unités permet d'une part un meilleur contrôle de la distribution des temps de séjour. De plus les éléments de connexion entre deux unités successives peuvent être équipés de vannes 3 voies et utilisés pour introduire des coréactifs dans le cas de réactions à plusieurs étapes (chaque étape se déroulant dans une unité du dispositif). Il est également possible d'effectuer des prélèvements au niveau de ces éléments de connexion ou d'y adapter différents types de capteurs (optique, IR, UV, ...) pour un suivi en ligne d'une morphologie ou du degré d'avancement d'une réaction.

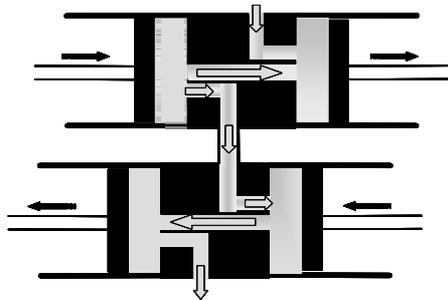


Figure 6: Principe de fonctionnement de deux unités de mélange en série en mode continu.

2.5 Fonctionnement d'une unité de mélange unique comme rhéomètre à pré-cisaillement

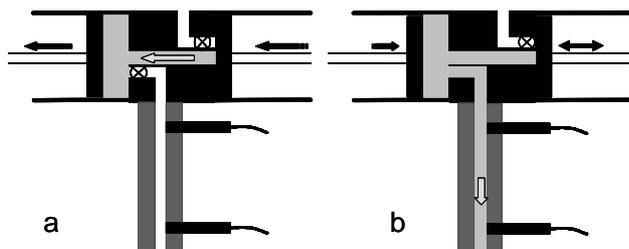


Figure 7: Principe de fonctionnement d'une unité comme rhéomètre à pré cisaillement. a : étape de plastification (N cycles à vitesse imposée) b : étape de mesure de la viscosité.

Si à la place du moule on adapte sur le canal de sortie d'une unité de mélange une filière instrumentée comportant par exemple deux capteurs de pression, le dispositif peut fonctionner comme un rhéomètre capillaire dans une plage de débit qui dépend des actionneurs des pistons et du diamètre des chambres de mélange. Il suffit pour cela de bloquer le piston de droite et de pousser la matière à travers le canal de sortie et la filière à l'aide du piston de gauche. Le principal intérêt d'utiliser un mélangeur de type RMX comme

rhéomètre réside dans la possibilité d'effectuer un certain nombre de cycles et donc d'imposer un écoulement contrôlé à la matière avant la mesure de viscosité (figure 7). Cette possibilité est particulièrement importante pour les systèmes où la viscosité dépend directement de l'énergie fournie au cours de la phase de plastification.

3. Description d'un mélangeur prototype à une unité

Un mélangeur à une unité dont le principe de fonctionnement repose sur le concept RMX décrit ci-dessus (figure 1) a été réalisé. La géométrie de l'élément de mélange est représentée sur la figure 8. Lors de la phase d'alimentation, les matériaux sont introduits dans le mélangeur à l'aide de seringues chauffantes pneumatiques. Pour ce premier prototype, les actionneurs des pistons sont également

pneumatiques. Le canal de sortie est relié à un moule. L'étanchéité est assurée à l'aide de joints en PTFE positionnés dans des gorges sur la surface extérieure des pistons en contact avec la surface intérieure des chambres de mélange.

Les chambres de mélanges ainsi que le moule sont chauffés à la température souhaitée à l'aide de cartouches électriques. Les différentes matières à mélanger sont ensuite introduites dans une ou plusieurs seringues chauffantes. Après fusion et évacuation de l'air, les matières sont introduites séquentiellement dans le mélangeur comme décrit sur la figure 3a. Le volume total des chambres de mélange à la fin de l'étape d'alimentation est donc défini par la quantité de matière introduite et n'est limité que par la course maximale des pistons. On applique ensuite alternativement une pression sur chacun des deux pistons, faisant ainsi passer les matières à mélanger un nombre prédéfini de fois à travers l'élément de mélange statique (figure 3b). Cette deuxième phase constitue la phase de mélange proprement dite. Dans la dernière étape, le piston de droite est maintenu en contact avec l'élément de mélange et la matière mélangée est injectée dans le moule en déplaçant le piston de gauche (figure 3c).

La géométrie de l'élément de mélange, qui est démontable, est une des caractéristiques du dispositif que l'on peut facilement faire varier. Comme pour les mélangeurs statiques, nous l'avons conçue de manière à diviser et redistribuer l'écoulement entrant. Dans cette première version, la matière située près de l'axe de la chambre de départ se retrouve près des parois de la chambre d'arrivée et réciproquement (figure 8). L'élément de mélange est constitué d'une plaque circulaire percée de 6 trous partant du centre de la plaque vers le diamètre extérieur. 6 autres trous ne débouchant pas dans les précédents sont percés de

l'extérieur vers le centre. Ces 12 trous ont un diamètre de 3mm et une longueur de 14mm. Pour des raisons de clarté de la figure, les canaux d'entrée et de sortie n'ont pas été représentés.

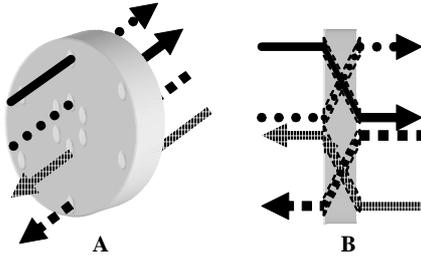


Figure 8: Représentation schématique de l'élément de mélange: (A) vue de face (B) vue en coupe.

Comme on l'a déjà mentionné plus haut, c'est le déplacement simultané des pistons qui conduit à l'écoulement à travers l'élément de mélange. L'originalité du dispositif vient également du fait que les pistons peuvent être actionnés indépendamment l'un de l'autre : avant l'alimentation, les deux pistons sont placés en contact avec l'élément de mélange afin de minimiser le volume d'air ou de produit restant dans le mélangeur à l'issue de l'essai précédent. Le volume mort correspondant aux trous dans l'élément de mélange et aux canaux d'entrée et de sortie peut également être remplacé par l'un des constituants en effectuant une purge avant le début de l'essai.

Pour des mélangeurs internes conventionnels ou des extrudeuses bi vis, les conditions opératoires sont définies par la vitesse de rotation des pales ou des vis et le temps de résidence ; on mesure le couple au cours de l'essai. Dans le cas du mélangeur RMX les conditions opératoires sont définies par un nombre donné de cycles et une vitesse ou une pression imposée au niveau des pistons (dans le cas d'actionneurs pneumatiques, il s'agira plutôt d'une pression imposée): on mesure alors la pression dans les chambres ou la vitesse de déplacement des pistons.

Un cycle correspond à un déplacement aller-retour des pistons. Avec les actionneurs pneumatiques utilisés pour le prototype, la pression dans les chambres de mélange peut varier entre 3,7 et 37 bars.

Un test complet consiste en une séquence, programmée sur un automate, de plusieurs étapes, chaque étape correspondant à une pression et un nombre de cycles donnés. Cette séquence peut être interrompue à tout moment par l'opérateur et le mélangeur purgé instantanément, par exemple dans le cas d'un système réactif dont la viscosité augmente rapidement.

A la fin de l'opération de mélange, la matière est soit extrudée à travers le canal de sortie sous forme d'un jonc de diamètre 10mm, soit injectée

dans un moule. La géométrie des éprouvettes peut être aisément modifiée en changeant uniquement la géométrie d'un insert dans le moule. Une géométrie typique de l'un de ces inserts est représentée sur la figure 9.

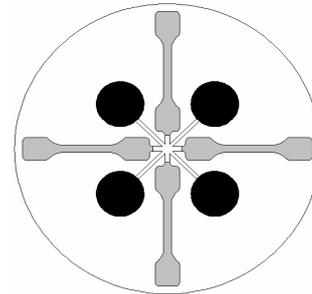


Figure 9: Géométrie standard pour l'insert du moule : on moule en une fois 4 disques de diamètre 25 mm et 4 éprouvettes de traction ISO 527-2-5A.

L'opérateur peut également réaliser plusieurs prélèvements ou moulages à partir du même lot de matière et à différents temps de mélange ou nombre de cycles.

Afin d'étudier l'efficacité de mélange du concept RMX, on a caractérisé la morphologie de différents échantillons à l'aide du prototype dans différentes conditions expérimentales. L'expression de l'énergie de mélange fournie à la matière par le déplacement des pistons, est donnée par l'équation 1:

$$E_{\text{Mix}} = \frac{PQt}{m} \quad (1)$$

Où P est la pression dans la chambre amont, Q le débit volumique à travers l'élément de mélange, m la masse de matière dans le mélangeur et t le temps de mélange.

4. Méthodologie

4.1 Matériaux utilisés

Deux types de mélanges ont été préparés pour satisfaire aux besoins de l'étude.

Le premier système, devant servir à caractériser les étapes initiales du procédé de mélange, est un système iso visqueux et miscible constitué d'une polyoléfine (Lotader 3410 fournie par Arkema). On place la même quantité de polymère dans les deux chambres (mélange 50/50). Pour distinguer les matières initialement présentes de part et d'autre de l'élément de mélange, l'une d'elles a été préalablement colorée en noir par l'addition d'un faible pourcentage (<1%) de noir de carbone, tandis que l'autre constituant contient une quantité similaire de dioxyde de titane. L'ensemble des essais sur ce système a été réalisé à 150°C.

On a également retenu un second système composé de polystyrène et de polypropylène (PS/PP) avec un rapport massique de 80/20 pour le mélange (respectivement PS 143 E et PP JY 6100 fournis par BASF et Basell). Pour ce système, les polymères étaient disponibles sous la

forme de granulés, qui ont été mélangés à froid avant fusion dans une seringue chauffante et introduction à 200°C dans le mélangeur.

Les propriétés rhéologiques de ces polymères ont été déterminées à l'aide d'un rhéomètre dynamique à déformation imposée (ARES) en réalisant des balayages en fréquence dans la gamme 0.01 à 100 rad/s sur une géométrie plan-plan de diamètre 25 mm. Les viscosités limites à 200°C sont respectivement 3000 et 9500 Pa.s pour le PS et le PP. Pour les Lotaders colorés, la viscosité limite à 150°C est de 10000 Pa.s, indépendamment du type de charge.

4.2 Caractérisation morphologique

Dans le cas des mélanges de polyoléfinés de différentes couleurs, plusieurs expériences ont été réalisées avec un petit nombre de cycles afin de caractériser les premières étapes du procédé de mélange. A la fin de chacun de ces essais, le mélangeur a été ouvert en retirant les pistons. Après refroidissement, la matière solidifiée a été extraite du mélangeur sous forme d'un cylindre correspondant au diamètre des chambres de mélange. On a ensuite coupé des tranches à travers ce cylindre à différentes distances de l'élément de mélange qu'on a pu observer soit visuellement soit par microscopie optique.

Dans le cas des mélanges PS/PP 80/20, on a évalué l'efficacité du mélangeur pour un nombre de cycles plus élevé en analysant sa capacité à disperser la phase minoritaire PP dans la matrice PS. Les morphologies à l'issue de l'étape de mélange ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage. Les surfaces d'observation ont été obtenues par cryofracture à partir de joncs extrudés par le canal de sortie après dépôt par évaporation d'une couche de carbone et d'une couche d'or d'épaisseur 12 nm.

5. Résultats et discussion

5.1 Efficacité du mélange distributif

Pour cette première série d'essais sur les polyoléfinés colorés, la pression dans les chambres de mélange est maintenue à 30 bars.

La figure 10 montre quelques clichés de tranches obtenues sur les systèmes Lotaders colorés 50/50 pour différents nombres de cycles et différentes distances de l'élément de mélange. Il faut rappeler qu'avant le début de l'essai, les polymères blanc et noir se trouvent respectivement de part et d'autre de l'élément de mélange.

Les clichés (a, b, c) et (d, e, f) correspondent à des expériences arrêtées respectivement après un demi cycle (matière noire située dans la première chambre de mélange « poussée » dans la matière blanche située dans la deuxième chambre) et à un cycle complet (la matière obtenue après un demi cycle repoussée depuis la deuxième de mélange

dans la première. Les clichés a et d correspondent à des tranches proches de l'élément de mélange, les clichés b et e à des tranches à mi-distance de l'élément de mélange et du piston et les clichés c et f à des tranches proches des pistons.

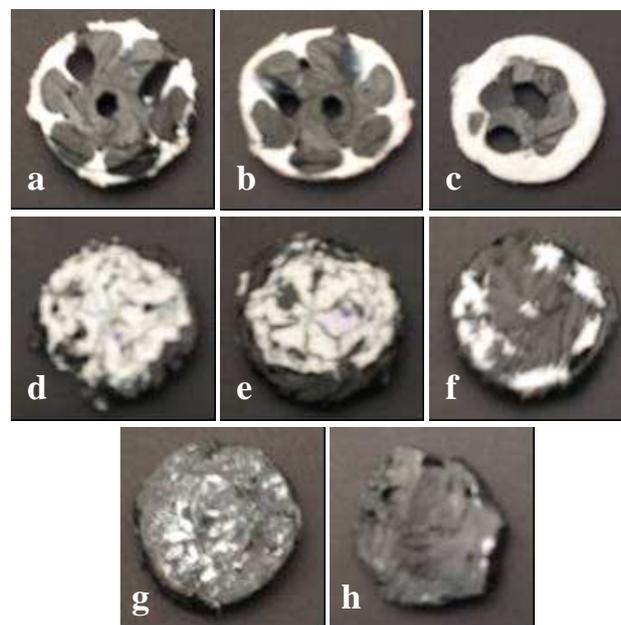


Figure 10: Mélange d'un système blanc/noir 50/50 en fonction du nombre de cycles: 1/2 cycle (a-c), 1 cycle (d-f), 5 cycles (g) et 8 cycles (h). a,b,c et d,e,f : distances croissantes par rapport à l'élément de mélange.

Sur les clichés a à c, où la matière noire a été poussée à travers l'élément de mélange dans la matière blanche, on observe que des "doigts" de matière noire ont pénétré dans la matière blanche jusqu'à l'extrémité de la chambre de mélange au voisinage de la surface du piston. Les six doigts se situant près de la surface externe et les six autres près de l'axe correspondent aux douze canaux de transfert de l'élément de mélange.

Les clichés d à f montrent la répartition après un cycle complet (un mouvement aller et retour des pistons). La structure "en doigts" a disparu à l'exception de la zone proche du piston (cliché f), montrant clairement que l'écoulement entre les chambres n'est pas réversible ce qui favorise le mélange.

Les clichés g et h montrent les morphologies après 5 et 8 cycles, pour lesquelles aucune variation en fonction de la distance à l'élément de mélange n'est plus observée. Après 5 cycles, l'épaisseur de striation est de l'ordre de 500µm à 1mm (cliché g) et après 8 cycles le mélange apparaît homogène à l'œil sur l'ensemble de l'échantillon (cliché h). Pour ce dernier échantillon, des observations en microscopie optique montrent que l'épaisseur de striation est de l'ordre de 50µm.

Il apparaît donc que le concept RMX est caractérisé par une grande efficacité de mélange

distributif et ce même au cours des premiers cycles du procédé. Cette caractéristique avait déjà été observée sur des dispositifs similaires développés pour des fluides de faible viscosité [5].

5.2 Efficacité du mélange dispersif

On a préparé des mélanges PS/PP pour différentes valeurs du nombre de cycles et donc de l'apport d'énergie. Le tableau 2 donne les valeurs des énergies de mélange et des temps de résidence et nombres de cycles correspondants.

La figure 11 montre les morphologies obtenues pour ces essais. Tous les clichés montrent une dispersion du PP dans une matrice PS. Comme on peut le voir sur la figure 11a, correspondant à l'énergie de mélange la plus faible, la phase dispersée se compose après seulement 30s de mélange, de domaines sphériques dont le diamètre est compris entre 2 et 3 µm. Comme on a alimenté le mélangeur avec des granulés dont la taille est de l'ordre du mm, cette réduction en dimension de la phase dispersée est très rapide. Une augmentation de l'énergie de mélange (c'est-à-dire du nombre de cycles) ne réduit pas de manière significative la taille des domaines dispersés (figures 11b et 11c). De plus, la morphologie apparaît comme homogène dans tout l'échantillon, comme le confirment des observations réalisées à différentes distances de l'élément de mélange.

Energie de mélange (kJ/kg)	Temps de résidence (s)	Nombre de cycles
63 (fig. 11a)	20	10
210 (fig. 11b)	68	34
420 (fig. 11c)	134	67

Tableau 1 : conditions opératoires pour les échantillons de la figure 11.

Afin de mieux comprendre la bonne efficacité du mélange dispersif dans notre dispositif, nous avons tenté d'estimer l'ordre de grandeur des taux de déformation en cisaillement et en élongation au cours d'un essai.

Le taux de cisaillement maximal dans les canaux de transfert est obtenu à la paroi et s'exprime simplement pour un liquide en loi de puissance:

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{12\pi R^3} \times \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \quad (2)$$

où Q est le débit volumique total d'une chambre à l'autre. R est le rayon des canaux et n l'indice de la loi en puissance. Pour le PS qui constitue la matrice de nos mélanges, des essais en rhéométrie capillaire ont conduit à une valeur de l'ordre de 0,6. La distribution des taux de cisaillement suivant le diamètre des canaux peut être moyennée par rapport au débit volumique local.

Le taux de cisaillement moyen obtenu de cette manière est voisin de 290 s⁻¹.

$$\bar{\dot{\gamma}} = \dot{\gamma} \times \frac{2n(1+3n)}{(2n+1)(3n+2)} \quad (3)$$

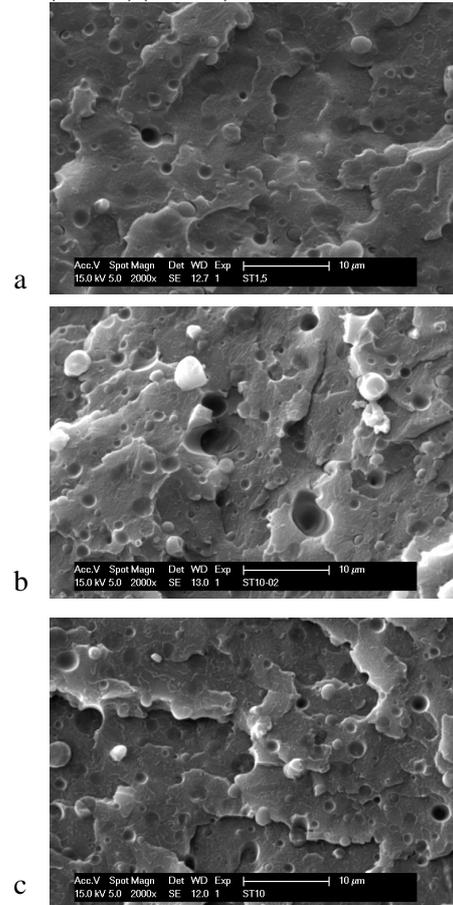


Figure 11 : clichés MEB sur des échantillons de PS/PP 80/20 obtenus à 200°C à différentes énergies de mélange: (a) 63 kJ/kg, (b) 210 kJ/kg, (c) 420 kJ/kg.

L'ordre de grandeur du taux de déformation en élongation a été estimé à partir du gradient de vitesse dans la direction de l'écoulement entre le piston et l'entrée des canaux de transfert :

$$\dot{\epsilon} \approx \frac{\Delta v}{\Delta z} = \frac{Q}{L} * \left(\frac{1}{S_{\text{piston}}} - \frac{1}{S_{\text{canal}}} \right) \quad (4)$$

Où L est la distance entre le piston et l'élément de mélange, S_{piston} and S_{canal} les sections du piston et d'un canal. On arrive ainsi à une valeur de l'ordre de 10 s⁻¹ pour le taux de déformation en élongation, cette valeur étant sans doute nettement plus importante que pour l'ensemble des mélangeurs basés sur la rotation de pales ou de vis. Ces estimations très grossières des distributions de déformation dans le dispositif devront être affinées par des essais de simulation numérique et comparés à des simulations sur d'autres types de mélangeurs.

De plus, le temps de séjour moyen de la matière dans les canaux a été estimé comme le rapport de

la longueur des canaux sur la vitesse moyenne. Cette dernière quantité s'exprime simplement à partir du débit :

$$\tau = \frac{L \times N \times S_{\text{canal}}}{Q} \quad (5)$$

Où N est le nombre de canaux et Q le débit volumique total à travers l'élément de mélange. Pour un volume total de matière typiquement égal à 20cc et une durée totale d'un cycle (un aller retour complet des pistons) de l'ordre de 2s, le débit volumique est de $20 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Le temps moyen pendant lequel la matière séjourne dans les canaux de transfert au cours d'un cycle est le double de la valeur donnée par l'équation 5. On arrive à une valeur voisine de 0.02 s correspondant à environ 6% du temps de cycle total.

Il apparaît donc que le temps pendant lequel la matière est soumise à un écoulement de cisaillement (dans les canaux) est beaucoup plus faible que celui pendant lequel l'écoulement est plutôt élongationnel (dans les chambres). Comme dans un mélange, on admet qu'un écoulement élongationnel favorise la dispersion alors que la coalescence est surtout observée dans les écoulements de cisaillement, les valeurs élevées du taux de déformation en élongation ainsi que le faible temps de séjour dans les canaux permettrait d'expliquer la grande efficacité de mélange du concept RMX.

6. Conclusions et perspectives

Les premiers résultats tendent à montrer que les écoulements majoritairement élongationnels dans ce micro-mélangeur de par la géométrie de l'élément de mélange contribuent fortement à la qualité des dispersions observées. En ce sens, il se distingue des autres micro-mélangeurs commercialisés à ce jour. Une étude complémentaire est en cours pour valider ce principe en travaillant d'une part avec des

constituants dont le rapport de viscosité est très différent de 1, d'autre part en modifiant la géométrie de l'élément de mélange (diamètre et nombre de canaux de transfert) et enfin en variant la pression à l'intérieur des chambres de mélange. Les résultats présentés dans cette étude pourront également être comparés à ceux obtenus à mêmes énergies de mélange dans des mélangeurs de laboratoires traditionnels. Il sera également intéressant de comparer ces résultats avec ceux issus de la simulation numérique d'un écoulement se réalisant dans des chambres et au travers d'un élément statique.

Enfin, il est à noter que le concept RMX développé pour la réalisation de ce mélangeur pourrait être repris très aisément pour permettre de couvrir un champ plus large d'applications en particulier en associant en série plusieurs unités et/ou en travaillant en mode continu ou semi-continu. Dans cette perspective, des essais seront menés pour tester la capacité de ce dispositif en tant que réacteur chimique continu.

7. Références

- [1]: Satou D., Kadowaki Y., Ishibashi J., Kobayashi S., Inoue T., *Proceedings of the 22nd Congress of the Polymer Processing Society (PPS22)* Yamagata (2006).
- [2]: Dennis, H.R.; Hunter, D.L.; Chang, D.; Kim, S.; White, J.L.; Cho, J.W.; Paul, D., *Polymer* 42: 9513 (2001).
- [3]: Uchida T., Kawaguchi S. and Ito K., *Designed Monomers and Polymers*, 5, 2-3 (2004).
- [4]: Maric M., Macosko C. W., *Polym. Eng. Sci.* 41, 118 (2001)
- [5]: Harvey A.P., Mackley, M.R., Stonestreet, P., *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 40: 5371 (2001).
- [6]: Hausman J.M., *U.S patent*, 2, 813, 300 (1957).
- [7]: Karaky K., Billon L., Pouchan C., Desbrieres J., *Macromol.* 40: 458 (2007)

Dynamiques lentes dans les solutions micellaires de copolymères à blocs

Nathalie Merlet^{*}, Emanuela Di Cola⁺, Michel Cloitre^{*}

^{*} *Matière Molle et Chimie (UMR ESPCI-CNRS 7167), ESPCI, 10 rue Vauquelin, 75005 Paris*
⁺ *European Synchrotron Radiation Facility, 6 rue Jules Horowitz, 38043 Grenoble*

Résumé : Nous nous intéressons à une famille de copolymères à blocs ABA synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée qui, en présence d'un solvant sélectif, s'auto-assemblent en micelles sphériques. Les micelles sont des objets hybrides intermédiaires entre les colloïdes et les polymères. Cette dualité est à l'origine d'une grande richesse de comportements suivant la concentration et les stimuli externes appliqués. Les solutions les plus concentrées présentent des dynamiques lentes et des phénomènes de vieillissement typiques des matériaux vitreux.

Mots-clé : Micelles de copolymères à blocs, dynamiques lentes, vieillissement, fluage, verres

1. Introduction

Les copolymères à blocs sont bien connus pour leur capacité à s'auto-associer en structures organisées. En solution, la morphologie des structures en solution est influencée par de nombreux paramètres tels que l'architecture, la composition des blocs, leur incompatibilité et l'affinité du solvant vis-à-vis des blocs. Lorsque le solvant est sélectif, les copolymères s'agrègent en micelles : les blocs incompatibles avec le solvant forment le cœur et les blocs compatibles, la couronne. Ces micelles sont des objets hybrides intermédiaires entre les colloïdes et les polymères. A concentration élevée, cette dualité est à l'origine de propriétés rhéologiques remarquables. Celles-ci sont mises à profit dans des formulations qui utilisent des copolymères à blocs comme additifs de contrôle de la rhéologie, agents de texture ou additifs de renforcement.

Nous présenterons les résultats récents que nous avons obtenus dans le cas de copolymères acryliques ABA dans un solvant apolaire. Les solutions diluées ont un comportement purement visqueux ; l'augmentation de la viscosité avec la concentration s'interprète quantitativement à partir du caractère colloïdal des micelles. Au-delà d'une certaine concentration, les solutions sont des liquides viscoélastiques, des gels ou des verres. Le passage d'un comportement à l'autre peut se faire en augmentant la concentration ou sous l'action de stimuli externes tels que la température ou la déformation. Dans certaines conditions, les solutions présentent les dynamiques lentes et les phénomènes hors d'équilibre et de vieillissement typiques des milieux vitreux.

2. Matériel et méthodes

Le polymère étudié est un copolymère à bloc Poly (lauryl méthacrylate)-*b*-Polystyrène-*b*-Poly (lauryl méthacrylate) (PLMA-PS-PLMA), qui a été synthétisé par les laboratoires d'Arkema par polymérisation radicalaire contrôlée [1]. De par la technique de synthèse utilisée, une partie des monomères de styrène introduits au début est incorporée dans les blocs latéraux. Ceci conduit à la présence de gradients de composition, ce qui a des conséquences importantes sur les propriétés du copolymère. La masse totale des chaînes mesurée par GPC est d'environ $\cong 115$ kg/mol ; les pourcentages molaires de PLMA et de PS sont proches de 0.5 et les chaînes sont sensiblement symétriques.

Le copolymère est mis en solution dans une huile paraffinique en utilisant un co-solvant qui est ensuite évaporé lentement. A l'issue de cette étape on obtient des solutions homogènes et transparentes. La concentration du copolymère a été systématiquement variée entre 10^{-3} g/g et 3×10^{-1} g/g.

Les propriétés rhéologiques des solutions ont été étudiées à l'aide d'un appareil MCR 501 d'Anton-Paar en configuration cône-plan (diamètre : 50mm ; angle : 2°) ou plan-plan (diamètre : 25mm; entrefer : 1mm) pour les solutions les plus concentrées. Dans tous les cas, l'option TrueGap disponible sur cet appareil assure un contrôle précis et reproductible de l'entrefer lors des cycles de température. En complément de ces mesures macroscopiques, nous avons effectué des caractérisations microscopiques par diffusion de lumière (statique et dynamique) et par diffusion des rayons X sous écoulement ou au repos (SAXS, rhéo-SAXS) [2].

3. Caractère hybride des solutions micellaires

Lorsque la concentration en polymère est faible, les solutions s'apparentent à des suspensions de micelles sphériques. Le cœur des micelles est constitué par les blocs de polystyrène et la couronne par les blocs de poly(lauryl méthacrylate) gonflés par le solvant. Le rayon hydrodynamique de ces micelles est de l'ordre de 30 nm. Nous avons caractérisé les propriétés rhéologiques des solutions en mesurant leurs spectres mécaniques dans le régime de déformation linéaire et pour une large gamme de fréquence (10^{-3} Hz < f < 10^2 Hz). Le module de conservation est systématiquement négligeable devant le module de perte, ce qui indique que les solutions ont un comportement purement visqueux. De plus à basse fréquence, la viscosité présente une variation newtonienne avec un régime terminal : $\eta^*(\omega) = \eta_0$; $G'(\omega) \sim \omega^2$ et $G''(\omega) \sim \omega$. La figure 1 représente les variations de la viscosité relative ($\eta_r = \eta_0/\eta_s$) en fonction de la concentration.

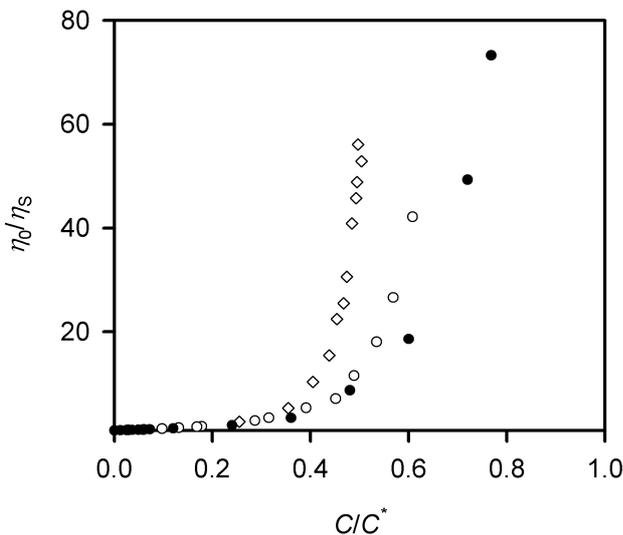


Figure 1 : Variation de la viscosité relative des solutions micellaires (●) en fonction de la concentration réduite C/C^* (C^* est la concentration de recouvrement). Pour comparaison nous avons aussi représenté les viscosités de suspensions de sphères dures (sphères de PMMA dans la décaline ; diamètre = 602 nm ; ◇), et celles de solutions de polybutadiène en étoile ($R_H = 68$ nm ; $f = 128$ bras ; ○) (d'après [4]).

Nous observons que la viscosité varie d'abord lentement avec la concentration, puis beaucoup plus rapidement jusqu'à une valeur $C_m = 0.16 \pm 0.05$ g/g à partir de laquelle il n'est plus possible de définir un régime newtonien dans la fenêtre expérimentale accessible. Cette variation, qui rappelle celle observée dans les suspensions de particules, démontre le caractère colloïdal des solutions micellaires. Cependant il est intéressant de noter que la viscosité au voisinage de C_m ne présente pas la divergence habituellement observée dans les

suspensions de sphères dures au voisinage de la fraction volumique d'empilement compact [3]. Les résultats de la figure 1 sont par contre très proches de ceux obtenus dans d'autres suspensions hybrides telles que les solutions de polymère en étoile [4].

4. Dynamiques lentes et vieillissement des solutions concentrées.

Au-delà de C_m , les solutions micellaires deviennent des liquides visco-élastiques avec une réponse rhéologique qui rappelle celle d'un système près de son point de gel : $G' \sim G'' \sim \omega^{0.7}$. Les temps de relaxation mesurés en diffusion de lumière deviennent de plus en plus longs à mesure que la concentration augmente mais les solutions restent ergodiques. Au-delà d'une concentration $C_V = 0.23$ g/g \pm 0.05 g/g, la dynamique des solutions devient non-ergodique et ceux-ci présentent alors les signatures caractéristiques des systèmes bloqués : module élastique à basse fréquence et seuil d'écoulement.

Le comportement rhéologique de la solution dépend de la valeur de la contrainte appliquée (σ) par rapport à la contrainte seuil (σ_y). Pour $\sigma > \sigma_y$, la solution s'écoule comme un liquide et atteint un état stationnaire après un régime transitoire généralement court. Pour $\sigma < \sigma_y$, la solution n'atteint jamais d'état stationnaire et se comporte comme un solide plastique. L'existence des dynamiques lentes est illustrée sur la figure 2.

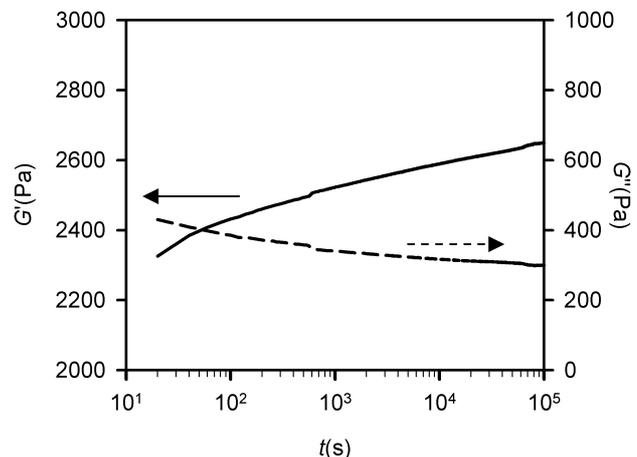


Figure 2 : variations des modules de conservation et de perte mesurés au cours du temps après un pré-cisaillement ($C = 0.30$ g/g, $T = 80^\circ\text{C}$).

Pour placer la solution micellaire dans un état reproductible, nous avons d'abord appliqué un pré-cisaillement continu pendant 60s. Les modules de conservation et de perte sont ensuite mesurés en appliquant une déformation de faible amplitude à une fréquence donnée ($\gamma = 10^{-3}$, $f = 1$ Hz). De façon remarquable, nous observons que les modules visco-élastiques continuent d'évoluer lentement même

après des temps de l'ordre de 10^5 s). G' augmente et G'' diminue ce qui correspond à une solidification lente de la solution. Le fait que ces matériaux soient intrinsèquement hors d'équilibre a plusieurs conséquences. D'une part, il est impossible de caractériser sans ambiguïté leur état visco-élastique. D'autre part, les mesures dépendent de l'histoire mécanique qu'ils ont subie. Ceci est illustré sur la figure 3.a où nous avons représenté les résultats d'expériences de fluage réalisées à différents temps t_w après la fin du pré-cisaillement, la solution étant laissée au repos sous contrainte nulle pendant le temps d'attente t_w . Dans la suite nous appellerons t_w l'âge du système.

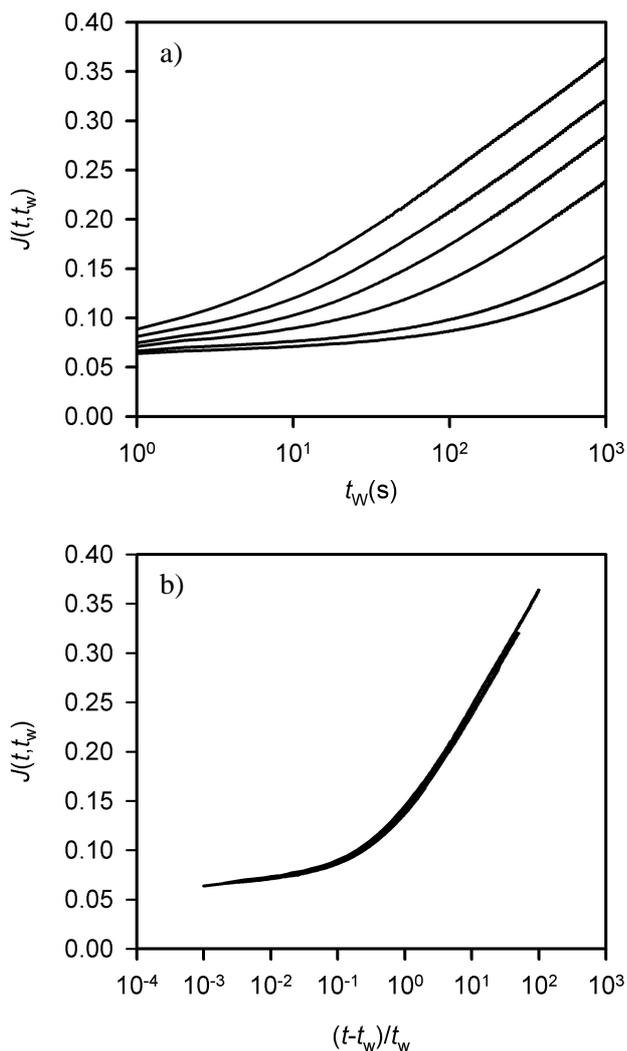


Figure 3 : a) expériences de fluage effectuées sur une solution micellaire ($C = 0.25$ g/g) à différents temps après la fin du pré-cisaillement (de haut en bas : $t_w = 10$ s, 20s, 40s, 100s, 500s, 1000s). L'origine des temps t est prise à la fin du pré-cisaillement ; t_w désigne le temps pendant lequel la solution est laissée au repos. $J(t, t_w)$ désigne la complaisance mesurée au cours du temps pour une solution d'âge t_w . La contrainte appliquée est de 30 Pa ; la contrainte seuil est de 90 Pa. b) courbe maîtresse obtenue en renormalisant le temps par l'âge t_w , qui joue le rôle d'un temps de relaxation.

Nous observons que les variations de la complaisance au cours du temps dépendent de façon dramatique de l'âge de la solution. La valeur de la complaisance à temps court est d'autant plus grande que t_w est faible ; ceci est à relier au résultat de la figure 2 qui montre que le module élastique augmente au cours du temps. De plus, le fluage commence plus tard et est d'autant plus lent que t_w est grand. Enfin dans tous les cas la complaisance augmente de façon logarithmique avec le temps.

5. Discussion

Les phases micellaires de copolymères PLMA-PS-PLMA que nous avons étudiées présentent une structure amorphe à haute concentration. Ce résultat est à priori surprenant puisque des phases cubiques bcc ou fcc ont souvent été observées dans les solutions de copolymères à bloc en solvant sélectif. Pour rationaliser ce résultat il est utile de se reporter au diagramme de phase des solutions des polymères en étoile qui présentent des analogies fortes avec les micelles de copolymère [5-6]. Dans ces systèmes, les phases cristallines sont attendues uniquement pour des fonctionnalités f assez faibles (< 80). f représente dans notre cas le nombre de chaînes par micelles. Celui-ci a pu être estimé à partir des mesures de viscosité en régime très dilué et des caractéristiques structurales des micelles obtenues par SAXS. Nous avons trouvé que f est de l'ordre de 120, ce qui privilégie la formation de phases amorphe. Notons que f est fonction de l'incompatibilité entre la couronne de PLMA (solvatée par le solvant) et le cœur de PS. Un autre paramètre susceptible de favoriser la formation de phases amorphes au détriment de phases cristallines est la polydispersité intrinsèque des copolymères à blocs synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée [7].

Les phases amorphes concentrées ont les comportements caractéristiques de matériaux vitreux tels qu'ils ont été décrits dans d'autres systèmes : microgels [8], particules de silice [9-10], laponite [11], vésicules [12], etc. La dépendance des réponses rhéologiques avec l'âge du système et les variations en fonction du logarithme du temps traduisent l'absence de temps de relaxation intrinsèque. Ce résultat a conduit à établir une analogie entre ces matériaux désordonnés mous et les polymères vitreux [13]. Cette analogie permet de rationaliser les réponses rhéologiques mesurées à différents âges en considérant que le temps de relaxation le plus court du matériau est proportionnel à t_w^μ , où μ est un exposant qui traduit la compétition entre le vieillissement et le rajeunissement induit par la sollicitation au cours de la mesure. En renormalisant le temps expérimental $t-t_w$ par t_w^μ , il

est possible de construire une courbe maîtresse, permettant ainsi de prédire le comportement des matériaux à des temps très long à priori inaccessibles au laboratoire. Nous avons appliqué cette procédure aux résultats de fluage de la figure 3.a. La figure 3.b montre que les courbes de fluage mesurées à différents âges se placent parfaitement sur une courbe unique. Il est intéressant de noter que l'exposant μ est égal à 1 ce qui suggère que le rajeunissement induit par la sollicitation est négligeable dans ces systèmes. Le même comportement est observé à toutes les contraintes tant que celles-ci restent plus petites que la contrainte seuil.

6. Conclusions

Les micelles de copolymères à blocs PLMA-PS-PLMA en solvant sélectif sont des objets hybrides colloïde-polymère. En conséquence, les solutions micellaires s'apparentent à des suspensions colloïdales d'objets déformables. Cette propriété permet d'augmenter la concentration bien au-delà de la concentration de recouvrement des objets et d'obtenir des phases concentrées qui peuvent être des liquides visco-élastiques, des gels ou des fluides à seuil. Toutes ces phases sont le siège de dynamiques lentes et de phénomènes hors d'équilibre remarquables. Les dynamiques lentes observées dans les phases présentant un seuil d'écoulement peuvent être décrites en terme de vieillissement, ce qui établit une analogie forte entre ces phases et les matériaux vitreux. Le comportement des liquides visco-élastiques et des gels sera étudié dans une publication ultérieure.

Remerciements : nous remercions vivement Drs Scott Schmidt et Noah Macy qui ont synthétisés les copolymères utilisés dans cette étude. Les caractérisations structurales ont été réalisées à l'ESRF sur la ligne de lumière ID2. Nous remercions Drs T. Narayanan et P.Panine pour leur aide efficace.

[1] Callais, P., Schmidt, S., Macy, N., *SAE International*, 04FFL-54 (2001).

[2] Narayanan, T., Diat, O., Boesecke, P., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A467-468, 1005-1009 (2001).

[3] Segrè, P.N., Meeker, S.P., Pusey, P.N., Poon, W.C.K., *Phys. Rev. Lett.*, 75, 958 (1995).

[4] Vlassopoulos, D., Fytas, G., Pispas, S., Hadjichristidis, N., *Physica B*, 296, 184-189 (2001).

[5] Watzlawek, M., Likos, C.N., Löwen, H., *Phys. Rev. Lett.*, 82, 26 (1999).

[6] Laurati, M., Stellbrink, J., Lund, R., Willner, L., Richter, D., *Phys. Rev. Lett.*, 94, 195504 (2005).

[7] Ruzette, A.-V., Tence-Girault, S., Leibler, L., Chauvin, F., Bertin, D., Guerret, O., Gerard, P., *Macromolecules*, 39(17); 5804-5814 (2006).

[8] M. Cloître, M., Borrega, R., Leibler, L., *Phys. Rev. Lett.*, 85, 22 (2000).

[9] Derec, C., Ajdari, A., Lequeux, F., *Eur. Phys. J. E.*, 4, 355 (2001).

[10] Viasnoff, V., Lequeux, F., *Phys. Rev. Lett.*, 89, 6 (2002).

[11] Bonn, D., Coussot, P., Huynh, H.T., Bertrand, F., Debrégeas, G., *Europhys. Lett.* 59, 5 786-792 (2002)

[12] Ramos, L., Cipolletti, L., *Phys. Rev. Lett.*, 87, 45503 (2001).

[13] Struik, L.C.E., *Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials* (Elsevier, Amsterdam, 1978)

Caractérisation de la gélification induite sous cisaillement d'un polymère amphiphile par mesures oscillatoires

Ji Wang, Christophe Chassenieux et Jean-François Tassin

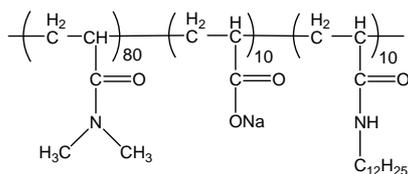
Laboratoire Polymères, Colloïdes, Interfaces, UMR CNRS 6120, Université du Maine
Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans cedex

Résumé : La gélification induite par cisaillement d'une solution de polymère amphiphile a été étudiée en écoulement et en oscillatoire. Sous cisaillement, les solutions initialement newtoniennes voient leur viscosité augmenter de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'un taux de cisaillement critique est atteint. En oscillatoire, G' et G'' initialement indépendants de la contrainte augmentent lorsque cette dernière dépasse une valeur critique. De plus, les résultats des deux méthodes de mesure (η vs. contrainte et η^* vs. contrainte) donnent des résultats très voisins.

Mots-clé : Polymère amphiphile, gélification induite sous cisaillement, oscillation

1. Introduction

Le comportement rhéo-épaississant peut être observé avec des fluides de natures différentes : les suspensions de particules^[1], les solutions de tensioactifs^[2], les polymères en mauvais solvant^[3] et les polymères associatifs^[4]. Ici, un système de polymère associatif en peigne (80DMA/10AA/10C12) dans l'eau a été étudié. Il s'agit d'un copolymère statistique de masse molaire élevée (autour de 4.10^6 g/mol) avec 80% de N,N-diméthylacrylamide (DMA), 10% d'acide acrylique (AA) et 10% de groupement hydrophobe alkyle n-dodécylamine (C12)^[5].



2. Comportement en écoulement

La rhéologie en écoulement a été étudiée pour différentes concentrations avec un ARES (rhéomètre à déformation imposée) en utilisant une géométrie de type Couette de 0,25mm d'entrefer.

Le phénomène de gélification induite sous cisaillement est observé à partir d'une faible concentration (figure 1). La viscosité est de type newtonienne à faible taux de cisaillement, et elle augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsqu'un taux de cisaillement critique est atteint. Le taux de cisaillement critique décroît fortement quand la concentration en polymère augmente. Cette gélification sous cisaillement est due à la transformation

des associations intramoléculaires en associations intermoléculaires.

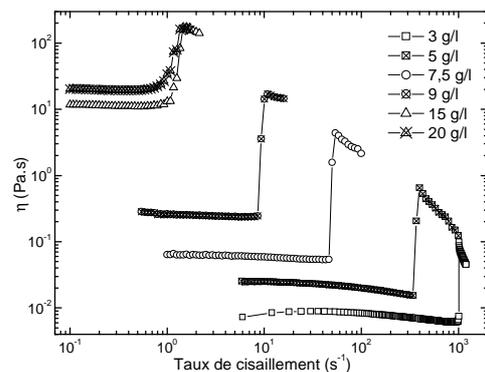


Figure 1. Viscosité en fonction du taux de cisaillement pour différentes concentrations en polymère.

3. Comportement en oscillation

En oscillation, le rhéo-épaississement apparaît pour G' et G'' lors d'un balayage en contrainte pour une fréquence donnée.

Les modules de cisaillement G' et G'' restent constants à faible contrainte jusqu'à une contrainte critique. A partir de cette valeur critique, G' et G'' augmentent. Ce phénomène apparaît à fréquence donnée quand on varie la concentration en polymère (figure 2 A) ainsi qu'à concentration donnée quand on varie la fréquence (figure 2 B). La contrainte critique croît avec la concentration à fréquence donnée ou avec la fréquence à concentration donnée. La dépendance de la contrainte critique avec la concentration en polymère est décrite par une loi d'échelle de même exposant que celui du taux de cisaillement critique avec la concentration dans les cas de l'écoulement.

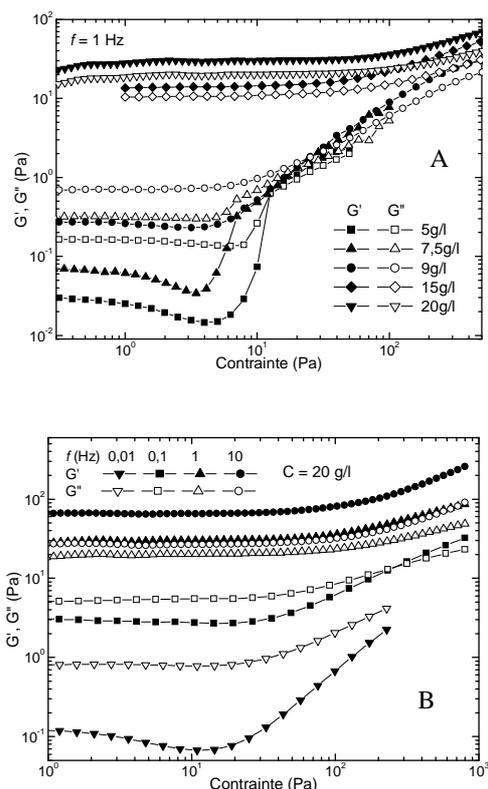


Figure 2. Modules G' et G'' en fonction de la contrainte à différentes concentrations à 1 Hz (A) et à différentes fréquences à 20 g/l (B).

A faible concentration, la gélification induite est précédée d'une diminution des modules G' et G'' . Ce phénomène est d'autant plus marqué que la concentration ou la fréquence sont faibles. Cela empêche l'obtention de courbes maîtresse de la variation de G' et de G'' à faible fréquence (figure 3).

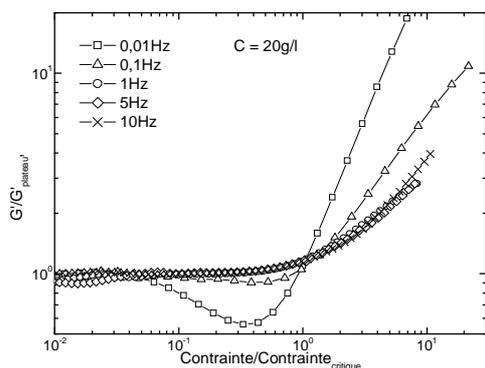


Figure 3. Courbe Maître de G' en fonction de la contrainte pour 20 g/l.

4. Comparaison entre écoulement et oscillation

La loi de Cox-Merz est souvent utilisée pour comparer les mesures en écoulement et en oscillation. Dans notre cas, on préfère de comparer la viscosité en écoulement η et la viscosité complexe η^* avec la contrainte. Ces courbes sont quasiment superposées (figure 4).

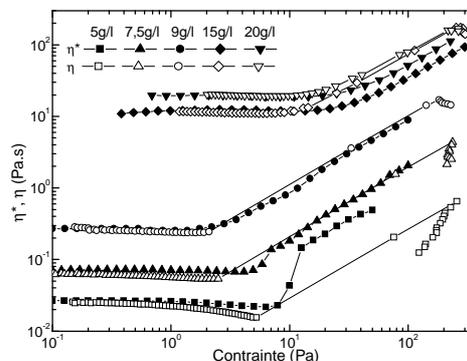


Figure 4. η^* et η en fonction de la contrainte à différentes concentration.

Conclusion

Le phénomène du rhéo-épaississement des solutions de polymère amphiphile est observé en écoulement et en oscillation. Les résultats des deux méthodes de mesure (η et η^* vs. contrainte) sont très proches. Toutefois il convient d'insister sur le fait que les mesures en oscillatoire sont plus faciles à conduire puisqu'on ne détecte aucun effet Weissenberg, aucun glissement aux parois des outils et un rhéo-épaississement plutôt qu'une gélification.

Références

- [1] H.A. Barnes, J.F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheologie*, (Elsevier, NewYork, 1989).
- [2] J. Escalante, H. Hoffmann, *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, 483-489 (2000).
- [3] M.N. Layec-Raphalen, C. Wolff, *J. of Non-Newtonian Fluid Mech.*, 1, 159-173 (1976).
- [4] G. Bokias, D. Hourdet, I. Iliopoulos, *Macromolecules*, 33, 2929-2935 (2000).
- [5] A. Cadix, C. Chassenieux, F. Lafuma, F. Lequeux, *Macromolecules*, 38, 527-536 (2005).

Rhéoépaississement dans la famille des alkyltriméthylammonium

J.P. Decruppe, J. Dehmoune et O. Greffier

Université Paul Verlaine de Metz, Institut de Chimie, Physique et Matériaux
1 Bd. D. Arago 57078 Metz cedex3

Résumé : Le rhéoépaississement observé dans les solutions micellaires diluées ou semi diluées figure certainement parmi les phénomènes physiques les plus intrigant. Lorsque le taux de cisaillement auquel est soumis l'échantillon atteint et dépasse un seuil critique, la viscosité apparente croît, passe par un maximum puis décroît à nouveau. L'observation en lumière polarisée confirme l'apparition d'une forte anisotropie optique liée à l'orientation quasi-parfaite des micelles; ceci ne peut s'expliquer qu'en admettant que la micelle de forme simple légèrement asymétrique évolue vers un structure plus complexe (SIS) induite par l'écoulement. On présente et tente de corréliser les résultats de mesures effectuées par diverses techniques expérimentales : rhéologie, biréfringence d'écoulement, et diffusion de neutrons.

Mots-clé : Rhéologie, biréfringence d'écoulement, diffusion de neutrons

1. Introduction

En écoulement permanent, un fluide est dit rhéoépaississant lorsque sa viscosité apparente croît dans un domaine restreint de taux de cisaillement. Ce comportement rhéologique est assez rare et il est d'autant plus surprenant qu'il apparaît dans un domaine de concentration en tensioactif dans lequel la viscosité à faible taux de cisaillement est proche de celle du solvant (η_0). ou tout au plus quelques fois celle de l'eau ; ces solutions appartiennent au régime dilué ou semi dilué pour celles qui présentent une faible viscoélasticité. Depuis les travaux des pionniers [1,2], le phénomène

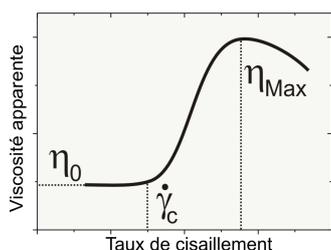


Figure 1 Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement

n'est toujours pas complètement compris malgré les nombreuses expériences réalisées [3-6]. Cependant toutes études ont montré que le phénomène de rhéoépaississement est associé à l'émergence d'une phase induite dite Shear Induced Phase or Structure (SIP or SIS). Pour des raisons encore incomplètement comprises, une phase plus visqueuse naît et s'étend lorsque le taux de cisaillement atteint et dépasse une valeur critique $\dot{\gamma}_c$. La courbe d'écoulement reflète bien sur cette transition et l'on assiste à une brusque augmentation de la viscosité apparente dans un étroit domaine de taux de cisaillement (Fig.1); après avoir atteint un maximum (η_{max}), la viscosité décroît à nouveau, pour parfois atteindre une valeur proche de celle du solvant à plus hauts taux de cisaillement. De nombreuses

techniques expérimentales sont disponibles pour étudier les propriétés rhéophysiques de la SIP ; la biréfringence d'écoulement (BE) [7], la diffusion de lumière ou de neutrons (SANS) [8,9], la cryo-TEM [10], la vélocimétrie ultrasonore ou par analyse d'image (PIV) ont été largement utilisées pour caractériser l'écoulement mais aussi la microstructure de la phase induite. Tous ces résultats convergent vers les mêmes conclusions :

- (i) la SIP est optiquement anisotrope.
- (ii) Deux phases de viscosité différente coexistent dans le dispositif de mesure.
- (iii) La proportion de phase de grande viscosité croît lorsque le taux de cisaillement croît.

L'influence de nombreux paramètres sur les caractéristiques physiques du rhéoépaississement a été étudiée ; la nature de la tête hydrophile, de la chaîne aliphatique ou du sel ajouté a été modifiée, différentes températures, concentrations et géométrie de mesures ont été utilisées ; malgré cet ensemble important de résultats, la nature profonde du phénomène reste encore inconnue.

Dans ce travail expérimental qui combine rhéologie et diffusion de neutrons, nous portons notre attention sur des surfactants connus pour être rhéoépaississants dans le domaine dilué et semi dilué ; il s'agit de membres de la famille des bromure d'alkyltriméthylammonium (C_n TAB) qui diffèrent par la longueur de la chaîne aliphatique ; elle est formée de 14, 16 et 18 atomes de carbone. On compare la rhéologie dans l'eau légère et l'eau lourde afin de déterminer l'influence du solvant deutéré sur les caractéristiques du rhéoépaississement. Les courbes d'intensité diffusée $I(Q)$ à l'équilibre sont comparées à l'intensité diffusée par un ensemble de particules mono disperses cylindriques afin d'estimer le

rayon des micelles. Sous écoulement, le rapport des intensités diffusées dans deux directions perpendiculaires (vorticité et vitesse tangentielle) conduit à un facteur d'anisotropie $A(Q)$ dont la valeur reflète l'orientation moyenne des micelles sous cisaillement. Finalement, on corrèle les résultats de SANS avec ceux de la biréfringence d'écoulement et ceux d'une récente étude par simulation numérique [11] afin de tenter d'apporter une vision nouvelle du phénomène de rhéo-épaississement.

2. Solutions et méthodes expérimentales

2.1 Les solutions de tensioactifs

Le bromure de myristyltriméthylammonium ($C_{14}TAB$) est commercialisé par Acros Organics tandis que les bromures de cetyltriméthylammonium ($C_{16}TAB$) et octadecyltriméthylammonium ($C_{18}TAB$) ainsi que le salicylate de sodium (NaSal) proviennent de la Sté Aldrich. Ils sont utilisés sans purification supplémentaire compte tenu de leur grand degré de pureté à l'achat. Les quantités de tensioactif et de sel nécessaires à la préparation de solutions équimolaires (3mmol) sont pesées avec une précision de $10^{-3}g$, dissoutes dans de l'eau distillée sous agitation aux ultrasons. Les solutions sont ensuite conservées à l'abri de la lumière à une température de $30^{\circ}C$. Dans ces conditions, nous estimons l'équilibre atteint au bout de trois jours.

2.2 Rhéologie et biréfringence en écoulement permanent

Les courbes d'écoulement en régime permanent ont été réalisées à l'aide de deux rhéomètres : le Rheometrics Fluid Spectrometer (RFS III) équipé d'une cellule de Couette de 1mm pour les solutions en eau légère et le rhéomètre Bohlin monté sur la ligne D11 utilisant également une cellule de gap 1mm pour l'eau lourde. Le température est maintenue à $25 \pm 0.1^{\circ}C$.

Les mesures de biréfringence d'écoulement, BE, (angle d'extinction χ et intensité de la biréfringence Δn) ont été effectuées à vitesse de déformation imposée dans un dispositif de Couette d'entrefer 1mm et dont le cylindre intérieur constitue le rotor.

2.3 Diffusion de neutrons aux petits angles

La campagne de mesure s'est déroulée sur la ligne D11 de l'institut Laue Langevin (ILL) de Grenoble. La longueur d'onde du faisceau a été fixée à 6\AA avec une résolution $\Delta\lambda/\lambda$ de 10%. Trois distances échantillon-détecteur (2.5, 10 et 37.5m) ont été choisies de manière à couvrir un domaine de vecteurs d'onde compris entre 1.5×10^{-3} et $1.1 \times 10^{-2} \text{\AA}^{-1}$. Toutes les calibrations et corrections des données brutes ont été effectuées à l'aide du protocole développé à l'ILL. Elles conduisent à la section efficace différentielle de diffusion

$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = I(Q)$ reliée aux caractéristiques microscopiques des micelles.

3. Rhéologie et biréfringence des solutions micellaires

Les variations de la contrainte tangentielle σ et la viscosité apparente η en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont décrites sur la figure 2.

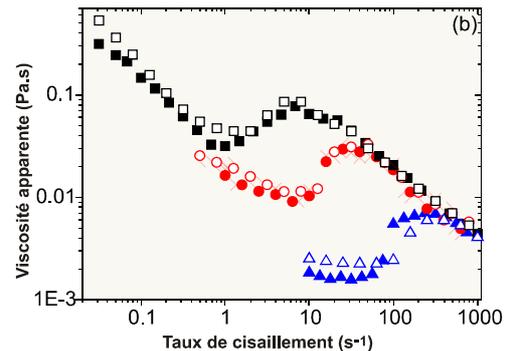


Figure 2. Viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement pour C_{14} , C_{16} et $C_{18}TAB$. (symboles pleins et vides correspondent respectivement à H_2O et D_2O).

Chaque courbe peut être scindée en trois parties :

- domaine I (avant la transition) : aux faibles taux, le système $C_{14}TAB$ adopte un comportement newtonien avec une viscosité apparente proche de celle de l'eau. C_{16} et $C_{18}TAB$, en revanche, affichent un comportement rhéofluidifiant prononcé attestant de la présence d'enchevêtrements dans ces fluides.
- - domaine II (transition de rhéoépaississement) : la viscosité apparente croît continûment jusqu'à atteindre un maximum. L'amplitude du phénomène est maximale pour les courtes chaînes C_{14} .
- - domaine III (domaine rhéofluidifiant) : au-delà du maximum, la viscosité apparente décroît avec $\dot{\gamma}$; la pente des courbes de viscosité est la même pour les trois solutions; le comportement rhéologique ne dépend plus de la longueur de la chaîne aliphatique.

Nous avons reportés sur le même graphe les courbes de viscosité en solvant D_2O (symboles vides) et H_2O (symboles pleins). Hormis C_{14} pour lequel le taux de cisaillement critique est sensiblement accru dans D_2O (on passe de $70s^{-1}$ à $100s^{-1}$), le comportement tant qualitatif que quantitatif reste inchangé pour C_{16} et C_{18} .

Les expériences de rhéo-optique ont été réalisées sur les mêmes systèmes et dans des conditions identiques à celles de la rhéométrie. La figure 3 décrit le comportement

caractéristique des grandeurs optiques χ , angle d'extinction, et Δn , intensité de la biréfringence pour C_{14} TAB.

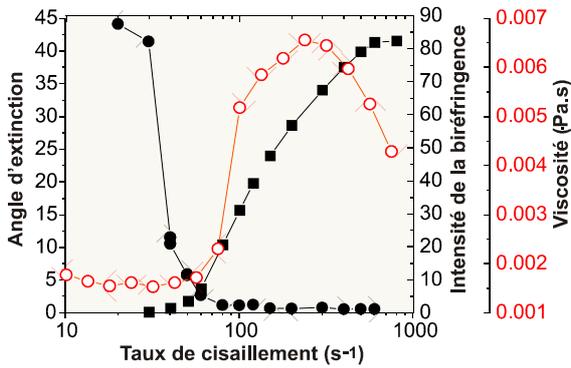


Figure 3 Angle d'extinction χ , intensité de la biréfringence Δn et viscosité apparente η (en rouge sur la figure) pour la solution de C_{14} TAB à 3mmol

Aux faibles taux de cisaillement (domaine I), χ reste proche de 45° et l'intensité de la biréfringence est faible ; ce comportement est caractéristique de petites particules faiblement orientées. A la transition, χ décroît rapidement vers zéro tandis que Δn subit un accroissement continu vers un maximum. Ce maximum n'est pas corrélé avec le maximum de la viscosité apparente η ; il est translaté dans le domaine III où Δn conserve une valeur constante contrairement à η qui diminue. L'angle χ conserve également une valeur proche de zéro, valeur qui traduit une forte orientation dans la direction de l'écoulement. La phase induite dans le domaine III est fortement anisotrope et la décroissance de η ne correspond pas à la désintégration de la SIP

4. Diffusion de neutrons aux petits angles

Deux types de mesures ont été effectuées sur les trois solutions : à l'équilibre afin de déterminer la morphologie locale des micelles et sous écoulement pour confirmer les conclusions de la rhéoptique qui montre sans ambiguïté que l'anisotropie optique n'est pas détruite aux taux de cisaillement du domaine III.

4.1 Spectres de diffusion à l'équilibre

Les graphes de la figure 4 décrivent le comportement de l'intensité diffusée $I(Q)$ en fonction du module du vecteur d'onde

Le comportement qualitatif de $I(Q)$ est le même pour les trois tensioactifs ; dans le domaine des grands vecteurs d'onde, les trois courbes se superposent, il s'ensuit que la structure microscopique des trois solutions est la même.

Dans le cas de solutions peu concentrées contenant de petites micelles cylindriques, on montre [5] que l'intensité diffusée est donnée par l'équation suivante :

$$I(Q) = 4\varphi(\Delta\rho\pi R)^2 \frac{1}{Q} \left(\frac{J_1(QR)}{QR} \right)^2 \dots\dots\dots(1)$$

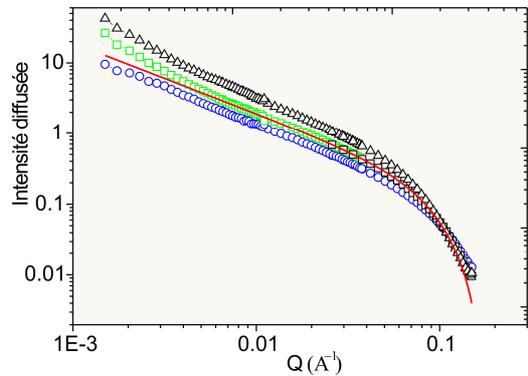


Figure 4. Intensité diffusée en fonction du module du vecteur d'onde pour C_{18} (symboles noirs), C_{16} (carrés verts) et C_{14} TAB (cercles bleus). La courbe continue (rouge) est la représentation graphique de l'équation 1 qui sert de modèle théorique pour l'ajustement des points expérimentaux.

dans laquelle φ est la fraction massique de tensioactif, R le rayon de la micelle, $\Delta\rho$ la densité de longueur de diffusion et J_1 la fonction de Bessel d'ordre 1. L'ajustement des données expérimentales à cette loi est réalisé en considérant deux paramètres : la densité de longueur de diffusion $\Delta\rho$ et le rayon R de la micelle. La courbe continue (en rouge sur la figure 4) est le graphe de l'équation (1) pour C_{16} TAB ; aux grandes valeurs de Q , les points expérimentaux se rassemblent correctement sur la courbe théorique confirmant ainsi l'hypothèse de micelles localement cylindriques.

Le tableau I regroupe les rayons des micelles (en Å) calculés à l'aide de l'équation (1) pour les trois tensioactifs.

C18	C16	C14
24.1± 0.5	21.0± 0.25	18.61± 0.21

Tableau 1. Rayons R des micelles en Å obtenus en ajustant l'équation (1) aux données expérimentales des trois tensioactifs.

Dans le domaine des petits vecteurs d'onde, une courbure positive de la distribution expérimentales de C_{16} et C_{18} TAB s'opère (voir figure 4) ; elle révèle le fait que la longueur de persistance des micelles est finie ; les micelles sont alors faiblement enchevêtrées, ce qui confirme le caractère rhéofluidifiant des solutions de C_{16} et C_{18} TAB dans le domaine I.

4.2 DNPA sous cisaillement

Le cisaillement des solutions micellaires faiblement con-

centrées induit une transition entre deux phases de viscosité différente. La DNPA sous cisaillement permet de mettre en évidence l'émergence de cette nouvelle phase et d'en suivre la croissance en fonction du taux de cisaillement.

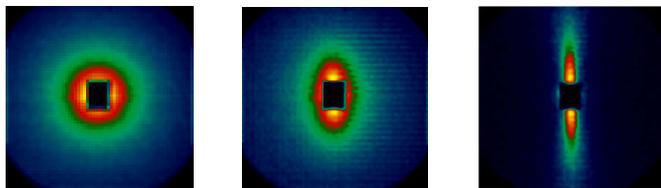


Figure 5 Spectres de diffusion de C₁₄TAB pour trois taux de cisaillement : de gauche à droite 30 s⁻¹ (I) , 200s⁻¹ (II) et 400 s⁻¹ (III) .

Afin de suivre cette évolution, on enregistre les spectres dans les trois domaines définis en rhéologie et notés I,II et III.

D' une manière générale les spectres de diffusion des trois tensioactifs sont qualitativement identiques, seuls les taux de cisaillement qui limitent les trois domaines varient d'un surfactant à l'autre ; de ce fait, on se contentera de ne présenter que les résultats relatifs à C₁₄ dont le comportement suit la séquence : newtonien (I), rhéoépaississant (II) puis rhéofluidifiant (III).

La figure 5 regroupe trois spectres de diffusion de C₁₄ dans les trois domaines ; l'axe horizontal est parallèle à la vitesse tangentielle \vec{V} et l'axe vertical donne la direction de la vorticité $\vec{\omega}$. Au taux de cisaillement de 30 s⁻¹, la distribution admet la symétrie circulaire (la tache noire centrale est l'image du beam stop). La seconde image à 200s⁻¹ fait apparaître une déformation de la distribution symétrique dans la direction de la vorticité $\vec{\omega}$ conséquence de l'alignement progressif des micelles dans la direction \vec{V} . A 400 s⁻¹ taux du domaine III, le spectre est totalement étiré dans la direction $\vec{\omega}$; l'anisotropie est à son maximum, l'orientation moyenne des particules est proche de la direction définie par \vec{V} . Au-delà de 400s⁻¹, la forme du spectre n'évolue plus, la forte anisotropie est conservée, la rhéofluidification ne s'accompagne pas d'une désorganisation totale de la SIP ; ceci est un fait capital qui contredit l'hypothèse de désintégration de la phase induite au-delà du maximum. de viscosité.

L'anisotropie induite peut être quantifiée en calculant un facteur d'orientation A_f défini par :

$$A_f = \frac{\int_{Q_1}^{Q_2} I(Q_{\perp})dQ - \int_{Q_1}^{Q_2} I(Q_{\parallel})dQ}{\int_{Q_1}^{Q_2} I(Q_{\perp})dQ} \dots\dots\dots(2)$$

où l'intégration porte sur un domaine de vecteurs d'onde

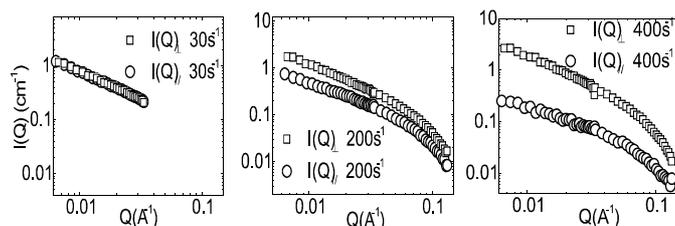


Figure 6 Composantes $I(Q_{\parallel})$ et $I(Q_{\perp})$ de l'intensité diffusée .

(Q_1, Q_2) commun aux trois domaines. $I(Q_{\parallel})$ et $I(Q_{\perp})$ sont respectivement les deux composantes de l'intensité diffusée dans la direction de la vitesse et de la vorticité (voir figure 6) .La figure 7 représente les variations de A_f en fonction du taux de cisaillement.

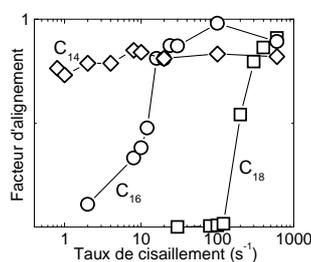


Figure 7 Facteur d'alignement

Hormis C₁₈ pour lequel A_f atteint la valeur plateau dès les plus faibles taux, le facteur A_f de C₁₄ et C₁₆ croît brusquement lorsque le taux de cisaillement atteint le taux critique puis tend vers le plateau à $\approx 0.8 \pm 0.1$. Le facteur d'anisotropie est alors identique pour les trois

tensioactifs : la SIP a la même structure quelle que soit la longueur de la chaîne.

5 Conclusion

Trois techniques expérimentales , rhéologie, BE. et DNPA conduisent à une interprétation cohérente du phénomène de rhéoépaississement. Aux forts taux de cisaillement, toutes les courbes se superposent montrant ainsi que la SIP est identique pour les trois tensioactifs.

5 Bibliographie

[1] Gravsholt, J. *J.Coll. Interf. Sci.* 57, 576 (1976).
 [2] Rehage,H.; Hoffmann, H. *Rheol. Acta* 21, 561 (1982).
 [3] Hoffmann,H.; Platz, G.; Rehage, H.; Schorr,W *Advances in Colloid and Interf. Sci.* 17, 275 (1982).
 [4] Hu, Y.T.;Rajaram, V.; Wang, S.Q.; Jamieson, A. M. *Langmuir* 10,80 (1994).
 [5] Gamez-Corrales, R.; Berret, JF.; Walker, L.M. ; Oberdisse, J *Langmuir* 15,6755-6763 (1999).
 [6] Azzouzi, H. ; Decruppe, JP. ; Lerouge, S. ; Greffier, O. ; *Eur. Phys. J. E* 17, 507 (2005).
 [7]Decruppe, JP; Cressely, R.; Makhloufi, R.; Cappelaere.,E *Colloid Polym.Sci*173:346-351 (1995).
 [8] Penfold, J. ;Staples, E. ; Cummins,P. *Adv. Colloid Interface Sci.*,34, 451 (1991)
 [9] Thurn, H.; Kalus,J. ;Hoffmann, H. *J. Phys. Chem.* 80, 3340 (1984)
 [10] Oda, R.; Panizza, P. ; Schmutz, M. ; Lequeux, F. *Langmuir* 13 6407-6414 (1997).
 [11] Briels, WJ.; Mulder, P. ; den Otter, WK. *J. Phys. Condens. Matter* 16 s3965 (2004).

Structuration de l'interface huile/eau dans les émulsions complexes : intérêt de la rhéologie interfaciale pour la mise en évidence de phénomènes de compétition ou de synergie.

C. Michon, A. Lépine, S. Mezdour

*UMR 1211 Science de l'Aliment et de l'Emballage, AgroParisTech, Cnam, INRA,
1, avenue des Olympiades F- 91744 Massy*

Résumé : Des mesures de tension de surface statique, couplées à des mesures en mode dynamique ont été réalisées à l'aide d'un Tracker (Teclis-IT-Concept, France) fonctionnant en goutte montante. L'hydroxypropyl cellulose (HPC) est un polysaccharide largement utilisé pour son pouvoir tensioactif. Son comportement à l'interface huile (Mygliol) / eau a été étudié en présence ou non de lécithine, émulsifiant de HLB relativement faible. La comparaison des évolutions du module élastique interfaciale complexe en fonction de la pression de surface pour l'HPC, la lécithine et leur mélange, permet de proposer des hypothèses de structuration de l'interface.

Mots-clé : tensiométrie, surfactant, hydroxypropyl cellulose, émulsifiant, interaction, viscoélasticité interfaciale.

1. Introduction

L'hydroxypropyl cellulose (HPC, E463) est un polysaccharide neutre obtenu en faisant réagir une cellulose alcaline extraite de la matière première « bois » avec l'oxyde de propylène dans des conditions de température et de pression élevées.^[1]

La structure de base de la cellulose est constituée de séries d'unités de glucoses anhydres qui lui confèrent un caractère hydrophobe. La cellulose est non soluble dans l'eau. Les groupements hydroxypropyl greffés sont hydrophiles, il permettent à l'HPC de se solubiliser à froid ($T < 40^{\circ}\text{C}$). C'est donc l'enchaînement de zones hydrophiles et de zones hydrophobes, réparties de façon aléatoire tout au long de la chaîne qui donne à l'HPC^[2] ainsi qu'à quelques autres dérivés de cellulose^[3-5] un pouvoir tensioactif. Cette propriété fonctionnelle est peu courante dans la gamme des polysaccharides de haute masse moléculaire qui sont, en général, incapables de s'adsorber aux interfaces air/eau et huile/eau.

L'HPC est largement utilisée dans les applications « crèmes foisonnées végétales ». Dans ces crèmes à foisonner, d'autres espèces tensioactives sont présentes et la question se pose de la compétition entre molécules tensioactives pour la colonisation des interfaces huile/eau et air/eau et de son impact sur l'évolution des propriétés rhéologiques de l'interface dès sa formation puis au cours du temps.

L'objectif de ce travail est d'étudier les propriétés rhéologiques de l'interface huile / eau en modes statique et dynamique en présence d'HPC, de lécithine puis du mélange des deux. Les essais en régime dynamique sur interface huile/eau étant encore très peu décrits dans la littérature, il est proposé en première partie de ce travail de

déterminer les conditions de travail adéquates et en particulier de définir le domaine de linéarité pour l'HPC.

2. Matériels et méthodes

2.1 Fabrication des solutions

L'HPC est un échantillon commercial fourni par Hercules Incorporated, Aqualon division, et utilisé tel quel. Son degré de substitution est de 3,6 et sa masse moléculaire moyenne est de 850 000. Sa viscosité intrinsèque mesurée à 20°C est de 11,8 dL/g. L'HPC est dispersée sous agitation (hélice, 800rpm) dans de l'eau déionisée préalablement chauffée à 60°C . La solution est ensuite ramenée à température ambiante sous agitation douce, en 1h pour assurer la dissolution de l'HPC. La concentration en HPC étudiée est 10^{-3} %p/p. Elle est obtenue par dilution d'une solution mère à 10^{-1} % p/p.

La phase grasse est constituée de Mygliol 812 qui est un mélange de triglycérides capric et caprylique. La lécithine est un échantillon commercial EmultopTM fourni par Degussa et utilisé tel quel. La lécithine est dispersée dans le Mygliol qui est alors chauffé à 35°C pendant 25 min sous agitation douce. Le Mygliol est ensuite refroidi à température ambiante. Lorsque de la lécithine est ajoutée dans le Mygliol sa concentration est 10^{-3} %p/p.

2.2 Propriétés mécaniques et viscoélastiques de l'interface

La tension de surface (γ) et les propriétés rhéologiques de l'interface huile/eau ont été mesurées à l'aide du tensiomètre Tracker (Teclis-IT Concept, France). Les mesures de tension de surface sont basées sur l'analyse de la forme d'une goutte

d'huile axisymétrique formée dans la solution d'HPC à l'aide d'une seringue munie d'une canule recourbée. Du fait des différences de densité, la goutte est montante. Le volume nominal de la goutte est 9 μL . La température est maintenue à 25°C grâce à un bain-marie externe et un support de cuve à double enveloppe. Au moins trois répétitions ont été réalisées pour chaque système. La cinétique d'adsorption est étudiée pendant 1h.

Les propriétés rhéologiques de l'interface sont déterminées en faisant varier le volume de la goutte d'huile suivant une fonction sinusoïdale du temps comme décrit par Benjamins et al. (1996).^[6] Par analogie avec la rhéologie tridimensionnelle, le module élastique, mesuré par compression/dilatation de l'interface peut être déterminé en utilisant l'équation de Gibbs-Marangoni :

$$\varepsilon = d\gamma / d \ln A \quad (1)$$

Où γ est la tension interfaciale et A la surface interfaciale. Les modules conservatif ε' et dissipatif ε'' sont calculés à partir de la valeur absolue du module élastique dilatationnel ε^* et de l'angle de perte δ en utilisant les relations :

$$\varepsilon' = |\varepsilon^*| \cos \delta \quad (2)$$

$$\varepsilon'' = |\varepsilon^*| \sin \delta \quad (3)$$

Afin de s'affranchir des petites variations journalières, une expérience est systématiquement réalisée pour caractériser l'interface Mygliol / eau. C'est la pression de surface π qui est ensuite utilisée pour l'analyse des résultats (eq.4).

$$\pi = \gamma_{\text{solvent}} - \gamma_{\text{system}} \quad (4)$$

3. Résultats - discussions

3.1 Mise au point des essais en régime dynamique

Les modules élastique complexe et conservatif mesurés à 0,05 Hz pour une goutte formée depuis 1000 s sont représentés en fonction de l'amplitude de déformation (Fig. 1). Les deux modules sont quasiment superposés ce qui montre le caractère très élastique de l'interface à ce stade de son évolution. Après une légère diminution entre 5 et 10% de déformation, les modules se stabilisent à une valeur constante entre 10 et 20% de déformation. En dessous d'une amplitude de déformation de 5% le signal de tension de surface mesuré ne suit pas une fonction sinusoïdale du temps. Il est très bruité (résultat non montré). La mesure est effectuée en dessous du domaine de sensibilité de l'appareil. Entre 10 et 20% de déformation, la mesure est effectuée dans le domaine de linéarité. Au-delà de 20% d'amplitude de déformation, les modules

augmentent pour atteindre, à 60% de déformation, une valeur 2,5 fois supérieure à celle mesurée entre 10 et 20%. Cette non linéarité pourrait correspondre à un caractère rhéodurcissant de l'interface ou à une déformation du signal mesuré. En comparant les sinusoïdes imposée et mesurée à des sinusoïdes théoriques de même amplitude, on constate que l'appareil est capable de faire varier le volume selon une fonction sinusoïde, au moins jusqu'à 35,5% de déformation (Fig. 2). Le signal de tension de surface est, en revanche, déformé, ce qui suffit à expliquer l'augmentation du module, et donc la non linéarité, observée au-delà de 20% d'amplitude de déformation.

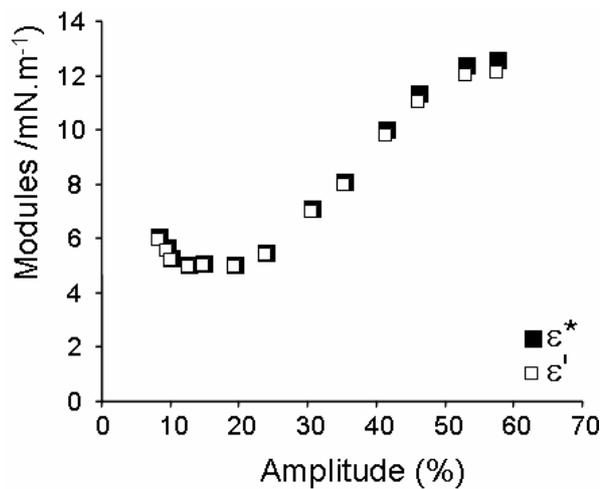


Fig. 1 : Evolution des modules élastique complexe ε^* et conservatif ε' en fonction de l'amplitude de déformation. Fréquence 0,05 Hz. Concentration en HPC : 10^{-3} %p/p.

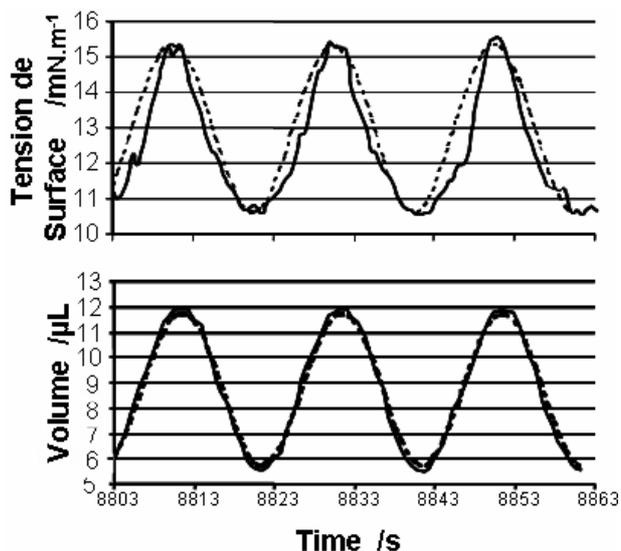


Fig. 2 : Comparaison des signaux brutes imposé (volume) et mesuré (tension de surface) aux sinusoïdes théoriques correspondantes (- - -) pour une amplitude de déformation de 35,5%. Fréquence 0,05 Hz. Concentration en HPC : 10^{-3} %p/p.

3.2 Effet de l'adsorption de l'HPC sur les propriétés viscoélastiques de l'interface

La pression de surface π demeure constante et égale à zéro durant un temps de latence de 100 s après la formation de la goutte. Si certains auteurs interprètent ce phénomène comme étant le temps nécessaire à la première macromolécule pour s'adsorber ^[7] du fait d'une barrière d'énergie importante à franchir ^[8], il est plus probable qu'il corresponde au temps nécessaire pour que l'ensemble de l'interface soit couverte de macromolécules adsorbées dans le désordre. La phase d'augmentation qui se déroule ensuite, essentiellement entre 100 et 1000 s, correspondrait ensuite à une réorganisation des macromolécules à l'interface permettant l'adsorption de macromolécules supplémentaires. Au-delà de 1000 s, la pression de surface se stabilise et tend vers un plateau (15 mN.m⁻¹), l'interface commence à être saturée de macromolécules.

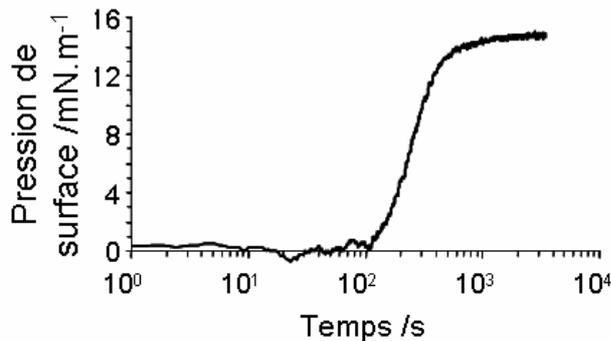


Fig. 3 : Evolution de la pression de surface au cours du temps écoulé après la formation de la goutte de 9 µl. Concentration en HPC : 10⁻³ % p/p.

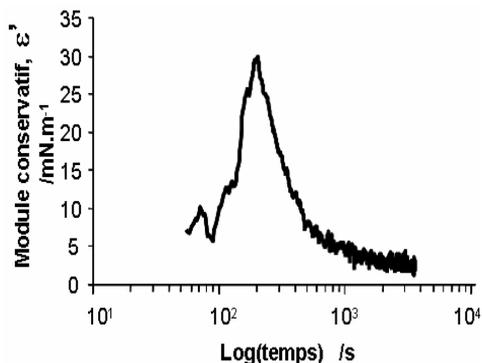


Fig. 4 : Evolution du module conservatif en fonction du temps. HPC 10⁻³ % p/p. Amplitude de déformation 20%, fréquence 0,05 Hz. Concentration en HPC : 10⁻³ % p/p, volume nominal de la goutte 9µl.

Le module conservatif ϵ' présente une évolution complètement différente en fonction du temps. Il passe, en effet, par un maximum vers 200 s puis diminue continûment pour tendre vers une valeur de 4-5 mN, inférieure à la valeur initiale. Avant 100 s le signal est assez bruité. Le caractère élastique de l'interface est peu marqué. Cette dernière n'est pas

complètement recouverte. A partir de 100 s, chaque chaîne adsorbée supplémentaire contribue largement à l'augmentation du caractère élastique de l'interface. Au-delà de 200 s, le caractère élastique diminue alors que la pression de surface augmente. Il y a plus de chaînes adsorbées qui sont pourtant moins enchevêtrées !! L'hypothèse d'une organisation en brosse à cheveux ^[9], les macromolécules étant maintenues perpendiculaires à l'interface et parallèles entre elles par des liaisons hydrophobes au niveau des segments non substitués est tout à fait compatible avec ces observations.

Après 1h d'évolution (3600s), le caractère élastique de l'interface est complètement dominant, le module conservatif semble indépendant de la fréquence de mesure (Fig. 5). La couche interfaciale en fin d'organisation présente donc les propriétés d'un solide viscoélastique au moins dans la gamme de fréquences explorée.

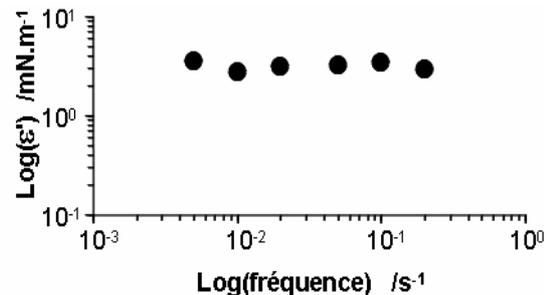


Fig. 5 : Evolution du module conservatif en fonction de la fréquence après 1h de stabilisation. Amplitude de déformation 20%. Concentration en HPC : 10⁻³ % p/p.

3.3 Compétition pour l'interface entre HPC et lécithine

En représentant le module élastique complexe en fonction de la pression de surface il est possible de visualiser directement les deux phases décrites ci-dessus pour la Fig. 4. Dans la Fig. 6 sont reportées ces données obtenues pour l'HPC seule, pour la lécithine et pour le mélange des deux. La lécithine, petite molécule tensioactive à HLB faible - ce qui signifie une plus grande affinité pour le milieu apolaire - structure l'interface de façon très différente de l'HPC. Le module élastique complexe augmente de façon quasi linéaire avec la pression de surface. Or π augmente avec le nombre de molécules adsorbées. Au bout d'une heure après la formation de la goutte, le module élastique complexe est au moins 10 fois plus élevé en présence de 10⁻³% p/p de lécithine qu'en présence de 10⁻³% p/p d'HPC pour une pression de surface seulement 20% plus élevée. De plus, pour la lécithine, plus la pression de surface augmente plus $\tan \delta$ diminue, donc plus l'interface est structurée (Fig.7). Le $\tan \delta$ mesuré pour l'HPC, diminue jusqu'à 8 mN.m⁻¹ puis augmente pour se

stabiliser à partir de 11 mN.m^{-1} . Ceci confirme, l'hypothèse d'une réorganisation majeure des macromolécules à l'interface.

L'allure des courbes obtenues pour le mélange HPC / lécithine est qualitativement proche de celle de la lécithine seule. En effet le module élastique complexe et $\tan \delta$, respectivement augmente et diminue continûment lorsque la pression de surface augmente (Fig. 7). La lécithine domine donc le comportement de l'interface en présence d'HPC.

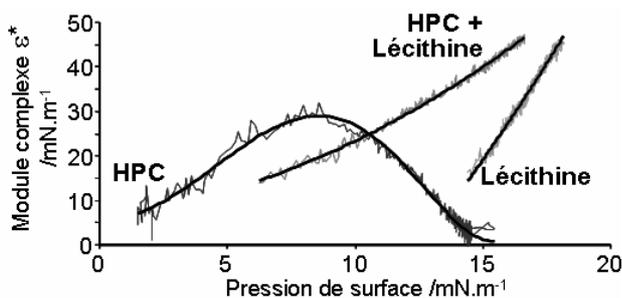


Fig. 6 : Comparaison des évolutions du module élastique complexe ε^* de l'HPC seule ($10^{-3} \%$ p/p), la lécithine seule $10^{-3} \%$ p/p) et de leur mélange ($10^{-3} \%$ p/p d'HPC et $10^{-3} \%$ p/p de lécithine).

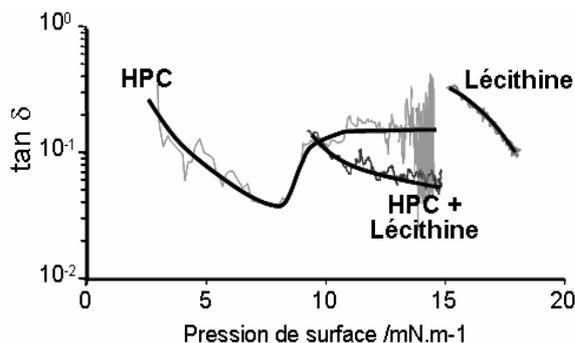


Fig. 7 : Idem Fig. 6 mais pour $\tan \delta (= \varepsilon''/\varepsilon')$.

Il faut noter, néanmoins, que la valeur de pression de surface atteinte pour le mélange est la même que celle de l'HPC seule (15 mN.m^{-1}). De plus pour une valeur de π donnée, le module élastique complexe est plus élevé dans le cas du mélange que dans celui de la lécithine seule. Par conséquent, même en ne dominant pas les propriétés viscoélastiques de l'interface, l'HPC contribue à sa structuration.

4. Conclusion

Les mesures en mode statique et dynamique réalisées en parallèle permettent, grâce à une analyse conjointe de proposer des hypothèses de structuration de l'interface : (i) au cours de la cinétique d'adsorption d'une macromolécule telle que l'HPC, et (ii) en présence d'une autre espèce tensioactive.

Il a été montré ici que la lécithine domine les propriétés viscoélastiques de l'interface. Elle

s'adsorbe en arrivant par la phase apolaire et contribue largement à augmenter la pression de surface et l'élasticité de l'interface. L'HPC arrive à l'interface par la phase polaire. Elle s'adsorbe probablement également mais dans une moindre mesure, contribuant à accélérer l'augmentation de la pression de surface. Le caractère élastique de l'interface pour une même valeur de pression de surface s'en trouve augmenté. Il est probable que l'interface dans le cas du mélange, présentera une résistance au cisaillement accrue ce qui pourrait avoir des conséquences sur l'efficacité d'un procédé d'émulsification, mais également sur l'évolution d'une émulsion au cours du temps de conservation.

5. Bibliographie

- [1] Igoe R.S., Hydrocolloid interaction useful in food. *Food Technology*, 114, 72-74 (1982).
- [2] Mezdour S., Cuvelier G., Cash M.J. et Michon C., Surface rheological properties of hydroxypropyl cellulose at air-water interface. *Food Hydrocolloids*, 21, 776-781 (2007).
- [3] Sarkar N., Structural interpretation of the interfacial properties of aqueous solutions of methylcellulose and hydroxypropyl methylcellulose. *Polymer*, 25, 481-486 (1984).
- [4] Wollenweber C., Makievski A.V., Miller R. et Daniels R., Adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the liquid/liquid interface and the effect on emulsion stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 172, 91-101 (2000).
- [5] Cao Y., Li H., Interfacial activity of a novel family of polymeric surfactants. *European Polymer Journal*, 38, 1457-1463 (2001).
- [6] Benjamins J., Cagna A. et Lucassen-Reynders E.H., Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 114, 245-254. (1996).
- [7] Nahrungbauer I., Dynamic surface tension of aqueous polymer solutions, I: Ethyl(hydroxyethyl) cellulose (BERMOCOLL cst-103). *Journal of Colloid and Interface Science*, 176, 318-328 (1995).
- [8] Miller R., Wüstneck R., Krägel J. et Kretzschmar G., Dilational and shear rheology of adsorption layers at liquid interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 111, 75-118 (1996).
- [9] Millet F., Nedyalkov M., Renard B., Perrin P., Lafuma F. et Benattar J.J., Adsorption of hydrophobically modified poly(acrylic acid) sodium salt at the air/water interface by combined surface tension and X-ray reflectivity measurements. *Langmuir*, 15, 2112-2119 (1999).

Mécanismes de vieillissement dans les pâtes colloïdales

Fabrice Monti^{*}, Jyoti Seth⁺ et Michel Cloitre^{*}

^{*}*Matière Molle et Chimie (UMR ESPCI-CNRS 7167), 10 rue Vauquelin, 75005 Paris, France*

⁺*Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, Texas 78712, USA*

Résumé : Les propriétés rhéologiques des pâtes de microgels présentent des dynamiques lentes et des phénomènes hors d'équilibre. Nous avons mis au point une technique de micro-vélocimétrie par suivi de particules qui permet de visualiser et de quantifier à l'échelle microscopique les relaxations lentes dans une pâte en cours de vieillissement. Les résultats obtenus indiquent que les déplacements dans la pâte sont de type convectif ; la vitesse et les déformations locales varient respectivement comme $1/t$ et $\text{Log}(t)$.

Mots-clé : Fluides à seuil, vidéo-microscopie, vieillissement, verres, dynamiques lentes.

1. Introduction

Les dispersions concentrées de particules se rencontrent dans beaucoup de domaines. Elles interviennent dans de nombreux produits de notre vie quotidienne (formulations alimentaires et cosmétiques), dans le génie civil (mortiers et ciments) mais aussi dans le monde biologique (fluides et tissus) et géologique (boues de forage et laves). Ces matériaux, à la fois « solides » et « liquides », ont des comportements fascinants qui les situent à la frontière entre les dispersions colloïdales, les solutions de polymères et les milieux granulaires. Très souvent les propriétés rhéologiques des dispersions concentrées semblent varier au cours du temps et dépendre du mode de préparation et de l'histoire mécanique. Il est donc important d'établir si ces observations ne sont que des artefacts de mesure ou si elles sont une manifestation intrinsèque du comportement de ces systèmes.

Il est maintenant assez bien établi que les évolutions lentes observées dans les dispersions concentrées possèdent des similarités profondes avec la dynamique des verres. Cette analogie semble s'appliquer à des matériaux très variés : pâtes de microgels [1], suspensions de particules de silice [2], suspensions de laponite [3], vésicules [4], dispersions granulaires [5]. Néanmoins les descriptions disponibles restent de nature phénoménologique et, malgré des progrès récents [6,7], les mécanismes microscopiques sous-jacents ne sont pas clairement identifiés. Dans ce contexte, nous avons développé une technique de micro-vélocimétrie à haute résolution qui permet de visualiser dans l'espace direct et à l'échelle des particules une pâte en cours de vieillissement. Les premiers résultats décrits dans la suite de cet article fournissent une image microscopique des phénomènes dynamiques dans des pâtes en évolution lente.

2. Matériaux et Techniques Expérimentales.

Les pâtes utilisées dans cette étude sont constituées de microgels polyélectrolytes qui ont été synthétisées à partir d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique. Les microgels se présentent sous la forme de particules sphériques qui sont insolubles dans l'eau lorsque le pH est acide (rayon : 50 nm). La neutralisation par une base telle que la soude provoque un gonflement des microgels sous l'effet de la pression osmotique des contre-ions [8]. Le rayon des microgels augmente jusqu'à une valeur de 250 nm. Lorsque la concentration en polymère est supérieure à 0,01 g/g, la solution s'apparente à une pâte qui présente le comportement caractéristique d'un fluide à seuil d'écoulement. Pour permettre l'étude par vidéo-microscopie, nous ajoutons à la pâte des particules fluorescentes de 500 nm de rayon qui jouent le rôle de traceurs. La pâte étant transparente et diffusant peu la lumière, seuls les traceurs sont visibles avec un excellent contraste. La fraction volumique des traceurs ($\cong 5 \times 10^{-4}$) est très faible devant celle des microgels ($\cong 1$). Nous avons vérifié que leur présence n'affecte pas le comportement macroscopique des pâtes.

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre MCR501 de la société Anton-Paar équipé d'une géométrie cône-plan 50 mm/2°. Les parois des géométries sont rendues rugueuses pour éviter les phénomènes de glissement inhérents à ces matériaux [9].

Le montage de vidéo-microscopie est construit sur un microscope Axiovert (Zeiss) travaillant en mode épi-fluorescence. Ce microscope est équipé d'un objectif 50X/0,60 ayant une distance frontale de 3 mm. La résolution dans le plan d'observation est de 0,4 μm et la profondeur de champ est de 1,4 μm .

L'environnement rhéologique est constitué d'une cellule de cisaillement Linkam CSS450 de géométrie plan-plan. Les plans en quartz d'origine ont été remplacés par des lames de qualité optique de 0.17 mm d'épaisseur

qui assurent une excellente transparence. Ces lames sont recouvertes d'un revêtement polymère spécifique, réalisé par greffage chimique, qui permet l'adhésion des pâtes et évite le glissement tout en maintenant la transparence. L'entrefer est ajustable entre 100 et 2500 μm avec une précision de 1 μm ; la vitesse de rotation peut-être variée entre 0,001 et 10 rad/s. Typiquement, pour un entrefer de 1 mm, le cisaillement est compris entre $7,5 \times 10^{-3}$ et 75 s^{-1} . La cellule d'écoulement se fixe en lieu et place de la platine d'observation du microscope. La position verticale de la cellule d'écoulement est contrôlée à l'aide d'un capteur de position avec une précision de 1 μm .

L'acquisition des images est effectuée au moyen d'une caméra Pulnix TM6301 d'une résolution de 640X480 pixels connectée à une carte de numérisation Matrox Meteor II. Les images sont d'abord enregistrées sur disque dur à une cadence variable allant jusqu'à 60 images/s et analysées ultérieurement. Le traitement des images s'effectue en trois étapes : l'optimisation du contraste par des opérations de seuillage et de filtrage, la détermination de la position du centre de chaque particule fluorescente et enfin le suivi des particules et la construction des trajectoires. Pour certaines de ces opérations, nous avons utilisé des procédures écrites en environnement IDL par J. Crocker, D. Grier et E. Weeks [10,11]. A l'issue du traitement, la position des particules est obtenue avec une précision de $\pm 0.18 \mu\text{m}$ dans le plan d'observation et de 1 μm dans le plan perpendiculaire. Nous avons développé des procédures spécifiques qui permettent de calculer le déplacement et la vitesse instantanés ainsi que la vitesse moyenne de chaque particule fluorescente à partir de sa trajectoire.

3. Mise en évidence du vieillissement rhéologique

En absence de précaution particulière, il est impossible de mesurer de façon reproductible les propriétés rhéologiques des pâtes. En pratique, il est nécessaire de contrôler l'histoire mécanique ce qui est réalisé en appliquant systématiquement un précisaillement avant toute mesure (durée : 60 s ; intensité : 100 s^{-1}). La fin de cette étape de préparation définit l'instant $t = 0$ à partir duquel sont repérées toutes les mesures ultérieures.

La figure 1 représente l'évolution de la déformation en absence de contrainte imposée ($\sigma=0$) pour $t > 0$ (recouvrance). Nous observons que le matériau relaxe lentement les déformations élastiques qu'il a accumulées lors de la préparation. La relaxation est très lente et se poursuit sans indication d'interruption même après plusieurs heures. Nous notons aussi qu'elle ne comporte pas de temps caractéristique intrinsèque, à la différence de ce qui se produit dans les matériaux visco-élastiques. Cette forme particulière de la recouvrance traduit l'existence de dynamiques lentes dans les pâtes de microgels. Ces dynamiques lentes sont associées à des

réponses mécaniques spécifiques qui sont fonction de l'âge du matériau. Sur le plan phénoménologique, elles peuvent être rationalisées en terme de vieillissement physique [1].

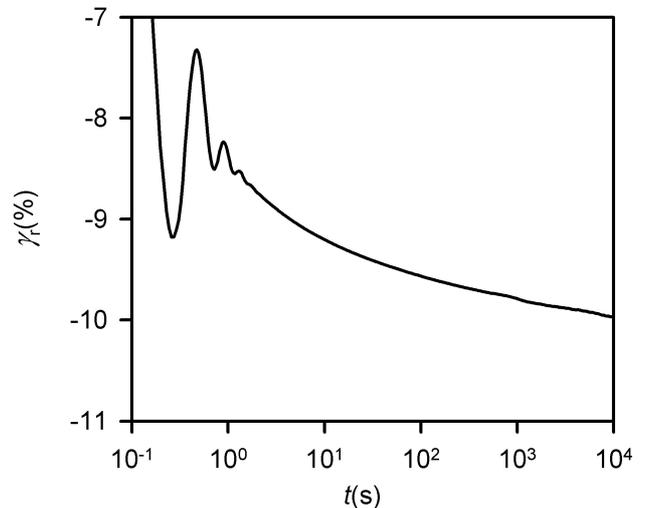


Figure 1 : Recouvrance d'origine élastique dans une pâte de microgels après un précisaillement (préparation). L'origine des temps et celle des déformations sont pris à la fin de l'étape de préparation. Les oscillations à temps court résultent du couplage entre l'inertie de la géométrie et l'élasticité du matériau [5].

4. Visualisation du vieillissement d'une pâte par la technique de micro-vélocimétrie.

Nous avons utilisé le montage décrit au paragraphe 2 pour étudier la pâte en cours de vieillissement. Comme précédemment, la pâte est préparée à l'aide d'un précisaillement intense (100 s^{-1}) puis elle est laissée au repos. La fin du précisaillement est synchronisée avec le début de l'enregistrement des images qui est effectué à la cadence de 2 images par seconde.

La figure 2 représente les trajectoires des traceurs fluorescents, qui ont été mesurées après l'arrêt du précisaillement pendant un intervalle de temps de 5000 s. Plusieurs observations méritent d'être discutés. Tout d'abord, nous constatons que pendant le vieillissement le matériau se déplace dans la direction opposée à celle qui est imposée par le précisaillement. Les trajectoires sont presque rectilignes ce qui correspond à un mouvement ballistique et déterministe du matériau. Le déplacement moyen est de l'ordre d'une dizaine de microns pendant la période d'observation ; la vitesse moyenne est donc assez faible ($\sim 10^{-3} \mu\text{m/s}$) mais elle reste détectable grâce à la grande sensibilité de notre technique. Enfin, l'accumulation des points à l'extrémité supérieure des trajectoires suggère un ralentissement du déplacement au cours du temps. Plus quantitativement, nous avons mesuré et effectué des moyennes d'ensemble de la vitesse instantanée d'un grand nombre de traceurs. De façon

remarquable, au cours du vieillissement la vitesse décroît comme $1/t$ et le déplacement de la pâte comme $\text{Log}(t)$. Ces résultats sont en bon accord avec des mesures indirectes effectuées par Diffusive Wave Spectroscopy [12].

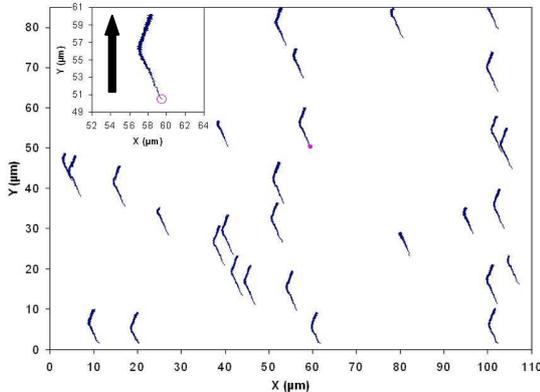


Figure 2 : visualisation des trajectoires dans une pâte de microgels au cours de vieillissement. Pendant le précisaillement, les sondes se déplacent sur des trajectoires rectilignes sensiblement parallèles à l'axe des Y et dirigées vers le bas de la figure. L'encart montre une trajectoire particulière ; le cercle vide indique la position initiale du traceur et la flèche indique le sens de déplacement.

5. Discussion et perspectives

Les résultats que nous venons de présenter suggèrent l'image microscopique suivante. Le précisaillement, dont la fonction principale est de placer la pâte dans un état reproductible, crée une distribution complexe de déformations et de contraintes locales d'origine élastique. Les contraintes ainsi accumulées relaxent lentement lorsque la pâte est laissée au repos. De façon assez inattendue, les mouvements locaux qui accompagnent cette libération de contrainte sont ballistiques. La pâte se déplace dans la direction opposée à celle du précisaillement avec une vitesse qui décroît au cours du temps comme $1/t$. Il est intéressant de noter que dans ce scénario les contraintes accumulées constituent le moteur des relaxations lentes sans intervention apparente de processus de relaxation Browniens.

L'existence de déplacements collectifs de nature convective a déjà été invoquée pour interpréter les résultats d'expériences de diffusion de lumière et des

rayons X dans différentes dispersions concentrés [4,6,13]. Nous montrons ici que ces mouvements déterministes et ballistiques peuvent être observés et caractérisés dans l'espace direct. Nous pensons que ces mécanismes doivent être pertinents dans tous les matériaux où l'élasticité l'emporte sur la dissipation. Récemment, il a été trouvé que les fluctuations de température peuvent être à l'origine de relaxations élastiques semblables à celles que nous avons observé ici [6]. Ces résultats posent la question plus générale de la relation qui existe entre la dynamique locale de nature convective dans ces systèmes bloqués et la description des mesures macroscopiques en terme de vieillissement physique.

- [1] Cloître, M., Borrega, R., Leibler, L., *Phys. Rev. Lett.* 85, 22 (2000).
- [2] Derec, C., Ajdari, A., Lequeux, F., *Eur. Phys. J. E.*, 4, 355 (2001) ; Viasnoff, V., Lequeux, F., *Phys. Rev. Lett.* 89, 6 (2002).
- [3] Bonn, D., Coussot, P., Huynh, H.T., Bertrand, F., Debrégeas, G., *Europhys. Lett.* 59,786-792 (2002)
- [4] Ramos, L., Cipelletti, L., *Phys. Rev. Lett.* 87, 45503 (2001).
- [5] Coussot, P., Tabuteau, H., Château, X. Tocquer, L., Ovarlez, G., *J. Rheol.* 50, 975 (2006).
- [6] Chung, B., Ramakrishnan, S., Bandyopadhyay, R., Liang, D., Zukoski, C.F., Harden, J.L., Leheny, R.L., *Phys. Rev. Lett.* 96, 228301 (2006)
- [7] Mazoyer, S., Cipelletti, L., Ramos, L., *Phys. Rev. Lett.* 97, 238301 (2006).
- [8] Cloître, M., Borrega, R., Monti, F., Leibler, L., *C.R. Physique* 4, 221-230 (2003).
- [9] Meeker, S.P., Bonnecaze, R.T., Cloitre, M., *Phys. Rev. Lett.* 92, 198302, 2004.
- [10] Crocker, J., Grier, D., *J. Coll. Int. Sci.* 179, 298-310 (1996)
- [11] <http://www.physics.emory.edu/~weeks/idl/>
- [12] Monti F., thèse de l'Université Paris VI (2008).
- [13] Cipelletti, L., Ramos, L., Manley, S., Pitard, E., Weitz, D.A., Pashkovski, E.E., Johansson, M., *Faraday Discuss.* 123, 237-251 (2003).

Du vieillissement à la rupture des fluides à seuils.

François Caton¹, Christophe Baravian²

¹ Laboratoire de rhéologie, BP 53 Domaine Universitaire 1301 rue de la Piscine 38041 Grenoble, Cedex 9

² Laboratoire d'Energetique et de mecanique theorique et appliquee CNRS UMR 7563. 2 av de la forêt de Haye, BP 160 54504 Vandoeuvre

Résumé : Nous étudions sur plusieurs fluides à seuil le fluage et la rupture du matériau pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil. Pour ceci l'évolution temporelle de la déformation est enregistrée pour une contrainte constante appliquée au matériau, dans une géométrie similaire à un cisso-mètre. Pour l'ensemble des matériaux testés, qu'il soient réversibles ou non, il existe un temps caractéristique correspondant à un changement de comportement du matériau, l'amenant vers sa rupture ou son écoulement. L'évolution de ce temps caractéristique, appelé « temps de transition » en fonction de la contrainte appliquée suit une même loi pour tous les matériaux testés.

Mots-clé : Fluides à seuil, fluage, plasticité, contrainte seuil, rhéométrie.

1. Introduction

Il existe dans l'industrie et dans la nature de très nombreux matériaux qui semblent se comporter à la fois comme des liquides et des solides. Plus précisément, tant que la contrainte qui leur est appliquée est suffisamment petite, ces matériaux se comportent comme des solides élastiques, mais, lorsque cette contrainte devient suffisamment élevée, il s'écoulent comme des liquides. Ces matériaux très courants, comme les peintures, le dentifrice, les mayonnaises, les argiles,... sont appelés fluides à seuil, de part l'existence de cette contrainte critique. La description manichéenne de cette propriété et les modèles qui en découlent (Bingham, Herschel-Bulkley...) ne sont pas sans poser quelques problèmes conceptuels. En effet, le solide et le liquide sont tous deux considérés comme des milieux continus, mais n'appartiennent pas à la même classification. De ce fait, il est particulièrement délicat d'introduire une discontinuité du comportement à une énergie mécanique donnée pour un matériau que l'on décrit par ailleurs par les équations de la mécanique des milieux continus.

Dans le cadre de la viscoélasticité, toute propriété physique dépend non seulement de l'énergie mécanique appliquée, mais également du temps de "réorganisation" du matériau. La notion de temps d'observation est donc un concept essentiel pour tenter de lever ces ambiguïtés. En conséquence, le concept de seuil d'écoulement - qui est une propriété mécanique - doit être évalué en tenant compte explicitement du temps d'observation ou de mesure.

Nous nous proposons donc d'explorer le comportement sous contrainte de fluides à seuil pour des contraintes appliquées aux alentours de leur contrainte seuil

habituelle. Dans un premier temps nous présentons le système expérimental ainsi que les méthodes et matériaux utilisés, puis nous présentons les résultats expérimentaux en fonction de caractère réversible ou non de ces matériaux.

2. Système expérimental, méthodes et matériaux

2.1 Système expérimental

Les expériences sont effectuées sur un rhéomètre AR1000 (T.A.instruments) sur lequel est monté une géométrie à ailettes pour éviter les phénomènes de glissement. D'autre part, comme l'un des matériaux que nous allons tester est du yaourt (non brassé), la géométrie extérieure est un pot, correspondant à un cylindre à base grossièrement carrée. Cela permet également de limiter le glissement pour les autres matériaux. Des tests similaires ont été effectués avec des géométries rugueuses avec des résultats qualitativement identiques.

2.2 Méthodes et procédures.

Avant toute expérience de mesure du seuil, un test de reproductibilité est pratiqué pour déterminer la réversibilité du matériau dans les conditions expérimentales. Pour ce test un cisaillement suffisant pour faire couler le matériau est appliqué jusqu'à obtention d'un état stationnaire. Après un temps de repos fixé, une expérience de fluage d'une durée de 2 minutes est effectuée. L'ensemble de ce cycle est reproduit plusieurs fois et doit donner des résultats identiques pour que le matériau soit qualifié de réversible. Ceci permet également de mesurer le temps d'attente nécessaire pour obtenir l'état stationnaire lors de chaque précisaillement. Une fois le matériau qualifié, les expériences de rupture correspondent à des cycles successifs comprenant le précisaillement (jusqu'à l'état stationnaire), un temps

d'attente puis un fluage d'une durée maximale de deux heures. La gamme de contrainte appliquée va d'environ 50% au dessous et au dessus du seuil obtenu classiquement par une rampe de cisaillement et l'ajustement d'un modèle viscoplastique.

2.3 Matériaux.

Nous nous sommes intéressés à 6 matériaux réversibles et un matériau fracturant irréversible: le yaourt (Danone). Les matériaux réversibles sont 3 solutions de polymère (Xanthane à 1%, Carbopol à 0.3% et gel capillaire commercial), deux suspensions concentrées (moutarde et ketchup) et une émulsion (mayonnaise).

3. Résultats

3.1 Un matériau modèle: le xanthane.

Les suspensions diluées de polymères que nous avons utilisées sont connues pour avoir des comportements rhéologique relativement simples qui en font des matériaux « modèles ». En particulier, ces matériaux sont réversibles et peu thixotropes. La figure 2 montre un exemple de cette réversibilité sur une suspension de xanthane à 1%. Pour trois cycles successifs comprenant chacun un pré-cisaillement (15Pa sur 3minutes), un temps d'attente (2 minutes) et un palier de fluage à une contrainte de 10 Pa .

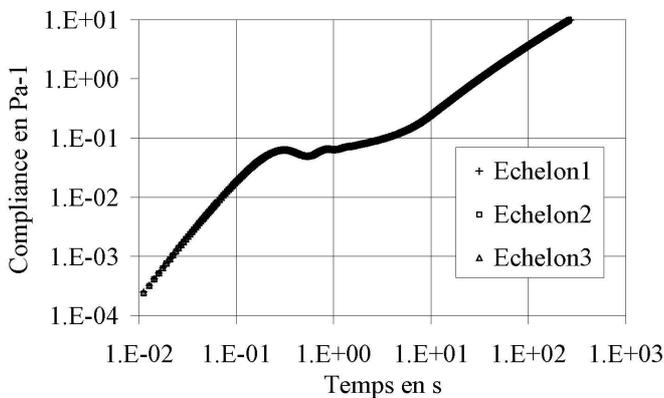


Fig 2. Réversibilité du xanthane (fluages successifs).

Les trois courbes sont indiscernables (figure 2.a) montrant une parfaite réversibilité du matériau. Nous avons également observé que, pour le xanthane, l'état stationnaire s'obtenait après relaxation sur des temps relativement courts (30 s) avec une signature caractéristique de thixotropie. La figure 3 montre l'évolution de la complaisance du xanthane pour une gamme de contraintes appliquées allant de 10 à 4 Pa, la contrainte seuil « classique » étant aux alentours de 8 Pa.

Les oscillations présentes aux temps courts (<2 secondes) correspondent au couplage entre la réponse viscoélastique du matériau et l'inertie du rhéomètre [1]. Ensuite, on observe une évolution continue de la forme des courbes de fluage dont la convexité augmente avec la contrainte appliquée. Une observation relativement

surprenante est qu'il est impossible au vu de ces courbes de quantifier même grossièrement une contrainte seuil. Cette remarque est valable pour tous les matériaux testés.

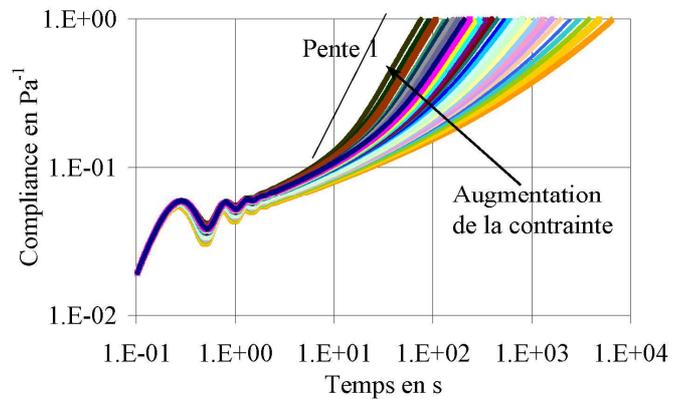


Figure 3 : Evolution temporelle de la complaisance.

Le tracé du taux de cisaillement (Figure 4) permet de distinguer trois étapes dans la plupart des courbes. Tout d'abord le taux de cisaillement diminue en loi de puissance du temps, de façon similaire à un fluage primaire d'Andrade [2,3]. Ce type d'évolution en loi de puissance a également été observé par P. Coussot [4] et a été associé à un « vieillissement » du matériau, c'est à dire à des mécanismes de relaxation lente.

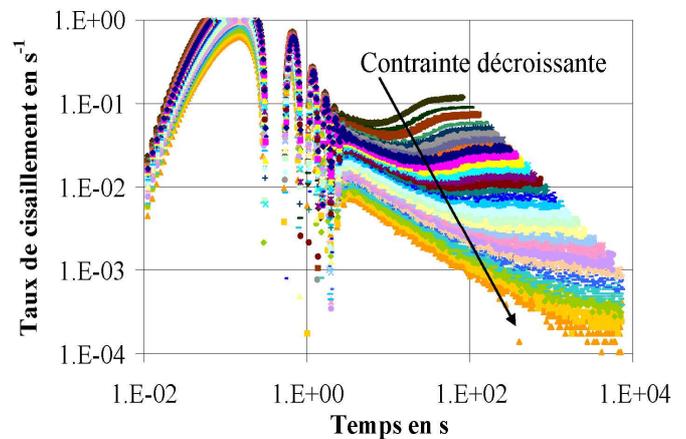


Figure 4 : Evolution temporelle du taux de cisaillement.

Dans une deuxième étape, le taux de cisaillement passe par un minimum temporel, correspondant à un changement qualitatif du comportement du matériau. L'abscisse temporelle de ce minimum augmente lorsque la contrainte diminue. Enfin, la troisième étape peut amener le matériau à l'écoulement. Comme pour la contrainte seuil, il est arbitraire de décider à partir de quand le matériau coule puisqu'il faut se donner une limite à partir de laquelle on considère que la courbe est à pente nulle sur la figure 4. La seule quantité objective mesurable est la position temporelle du minimum, que nous appelons temps de transition. Nous avons ajusté ce minimum local au moyen d'une parabole, ce qui nous a

donné un temps de transition pour chaque contrainte appliquée. L'évolution de ce temps est tracée en fonction de l'inverse de la contrainte en échelle semi-logarithmique sur la figure 5 (pour le xanthane), évolution qui peut être ajustée de façon remarquable par une exponentielle.

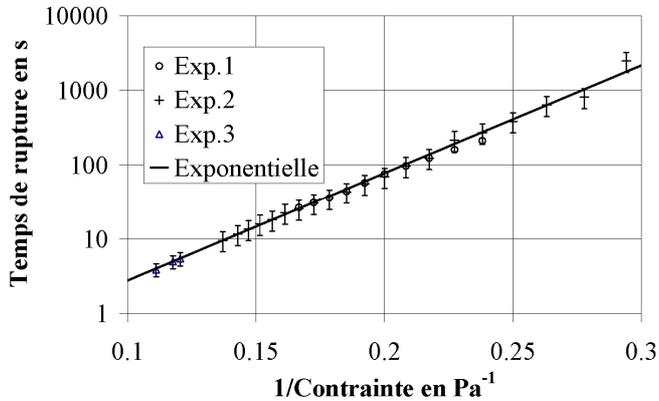


Figure 5: Evolution du temps de transition en fonction de l'inverse de la contrainte appliquée (xanthane).

Ces données ont été obtenues lors de 3 expériences différentes sans ordre particulier d'évolution de la contrainte appliquée et sur plusieurs jours. Si l'existence d'une relation entre la contrainte appliquée et le temps de rupture est attendue d'un point de vue qualitatif, la relation expérimentale obtenue l'est moins. En effet, les théories habituelles de fracturation ou de plasticité font plutôt intervenir des termes d'énergie d'activation

$$\frac{T_{TR}}{T_0} \propto \exp\left(\frac{\sigma_0}{\sigma}\right)$$

donnant des expressions du type $T_{TR} = \exp(-\text{contrainte})$ qui ne peuvent rendre compte de nos résultats. Nous obtenons le modèle empirique suivant :

Où T_0 et σ_0 sont deux paramètres dépendant du matériau. Le même comportement a été obtenu pour tous les matériaux expérimentalement réversibles, à savoir le ketchup, le carbopol et le gel capillaire.

3.2 Un matériau irréversible : le yahourt.

Nous avons étudié des yahourts non brassés qui sont clairement irréversibles. Les expériences ont donc été effectuées sur 32 pots d'un même lot. Quelques expériences de reproductibilités entre échantillons ont été effectuées avec un accord satisfaisant. Les résultats obtenus figure 6 sont qualitativement très similaires à ceux obtenus avec les autres matériaux.

En effet, bien qu'on observe clairement l'apparition de fractures dans le matériau, on obtient à nouveau une décroissance du taux de déformation en loi de puissance similaire à un fluage d'Andrade.

Pour ce matériau cette évolution est exactement celle d'Andrade: $\varepsilon = t^{1/3}$, où ε est la déformation. De plus on observe à nouveau un minimum temporel bien défini,

minimum qui amène à la rupture définitive du matériau.

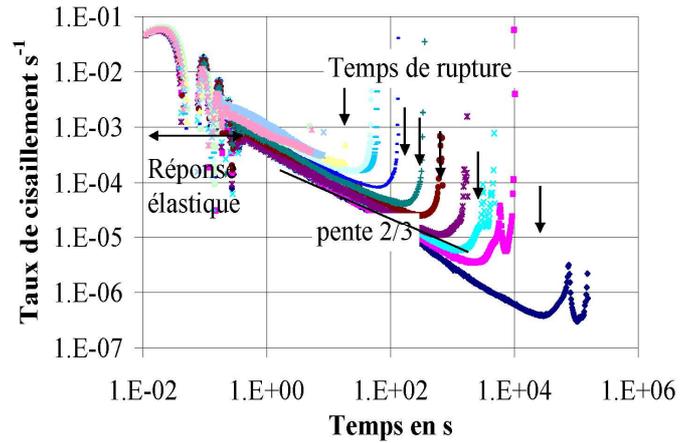


Figure 6: Evolution temporelle du taux de cisaillement (yahourt non brassé).

Mieux, l'évolution avec la contrainte appliquée du temps de transition correspondant aux minima suit la même loi empirique que précédemment (figure 7).

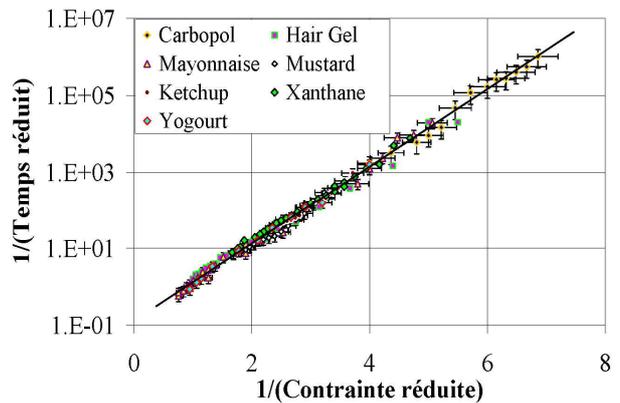


Figure 7 : Temps de transition réduit en fonction de l'inverse de la contrainte réduite pour tous les matériaux.

4. Conclusions.

Cette étude du comportement mécanique temporel de divers fluides à seuils en fonction de la contrainte appliquée montre que le temps est un paramètre essentiel. Nos résultats montrent qu'il faut choisir à priori un temps d'observation pour définir objectivement la contrainte seuil, et ce même pour des matériaux non thixotropes comme le carbopol.

Mieux, une similitude étonnante dans les comportements mécaniques des matériaux étudiés a été observée, bien qu'ils ne possèdent pas tous les mêmes propriétés de réversibilité. Tout d'abord le tracé de l'évolution du taux de cisaillement au cours du temps montre l'existence de minima locaux, signes caractéristiques d'un changement qualitatif de leur comportement. De plus lorsque l'ordonnée temporelle de ces minima est tracée en fonction de la contrainte appliquée, une loi universelle est obtenue, comme montré

figure 6.b), deux paramètres matériels suffisants à caractériser chaque matériau. Ce comportement présente des analogies avec la fracturation des matériaux qu'il conviendrait d'explorer. En effet, la loi obtenue est similaire à celle obtenue par Y. Pomeau pour prédire le temps de rupture de cristaux 2D [5]. D'autre part, afin de remonter à l'origine physique de ces comportements, l'influence de la température devra être explorée.

[1] C. Baravian, G. Benbelkacem, and F. Caton, *Unsteady rheometry : can we characterize weak gels with a controlled stress rheometer ?* Rheol. Acta (2007).

[2] E. C. Andrade, *The Viscous Flow in Metals, and Allied Phenomena* Proc. Roy. Soc. London (A) 84, 1 (1910).

[3] B. Lawn, *Fracture of Brittle Solids*. (Cambridge Solid State Science Series, 1993).

[4] P. Coussot, H. Tabuteau, X. Chateau, L. Tocquer, and G. Ovarlez, *Aging and solid or liquid behavior in pastes*, J. Rheol.50, 975 (2006).

[5] Y. Pomeau, *Fundamental problems in brittle fracture: unstable cracks and delayed breaking* C. R. Mecanique 330, 249 (2002).

Rhéométrie sur bétons frais

C. Lanos, P. Estellé

Laboratoire GCGM, Equipe Matériaux et Thermique de l'Habitat, INSA-IUT, Rennes- PRES Université Européenne de Bretagne

Résumé : La rhéométrie sur des bétons frais est compliquée par la taille des occlusions présentes dans ces suspensions très concentrées. Les appareils utilisés présentent généralement une géométrie de type couette ou plan-plan avec de larges entrefers. L'interprétation des résultats est systématiquement réalisée en ajustant sur les enregistrements la réponse d'un fluide de type Bingham, ou Herschel-Bulkley. Ceci est insuffisant et pénalise la comparaison des résultats obtenus sur un même béton avec différents appareils. Pour améliorer ces interprétations, nous proposons d'utiliser une méthode de traitement des données permettant le tracé direct de la courbe d'écoulement du fluide testé.

Mots-clé : méthode inverse, suspensions concentrées

1. Introduction

La rhéométrie sur les bétons frais pose toujours de nombreux problèmes dont les origines sont liées à la taille des occlusions, la présence de seuils d'écoulement élevés, les phénomènes évolutifs de prise et de durcissement... Les appareils de mesure adaptés à ces fluides fermes présentent généralement des géométries classiques mais de grande taille : vane test (appareil ICAR [1, 2]), outils tournants (Two point test [3], appareil IBB [4]), cylindres coaxiaux (appareil BML [5, 6]), plan-plan (BTRheom [7, 8]). Les créateurs et fournisseurs de tels appareils ne proposent pas de calculs fiables de vitesses de cisaillement. Les résultats de ces tests sont donc simplement interprétés en comparant les valeurs des paramètres rhéologiques estimés (seuil de plasticité, viscosité plastique ou consistance, index...) [9, 10]. Nous proposons de revisiter de telles études comparatives en interprétant différemment les données :

- Dans le cas de géométrie de type vane test ou cylindres coaxiaux, nous utilisons une méthode simple et efficace pour l'estimation à chaque instant de l'essai d'une vitesse de cisaillement caractéristique. La méthode a été validée par ailleurs (validation numérique et expérimentale sur fluides modèles newtonien et à seuil)[11]. Elle permet de tracer une courbe d'écoulement du fluide testé (essai de type rampe) sans faire appel aux hypothèses réductrices évoquées précédemment.

- La méthode est généralisée au cas d'un rhéomètre à béton de type plan-plan afin de générer également une courbe d'écoulement.

Des résultats obtenus à l'aide de différents rhéomètres à béton sur des bétons identiques, sont traités et analysés.

2. Données bibliographiques

Différents bétons ont été testés avec des rhéomètres à béton dans le cadre de deux campagnes d'essais comparatifs [9] (12 bétons fermes et plastiques avec des granulats roulés ou concassés, ajout de fluidifiant) [10] (16 bétons dont une majorité de bétons fluides autoplaçants). Le but de ces essais était initialement d'identifier des corrélations entre les résultats obtenus avec différents appareils. L'appareil du Cemagref développé par [11] est utilisé comme référence. Dans les deux cas, les appareils ont été réunis et mis en œuvre simultanément avec du béton provenant d'un même mélange. En parallèle, des mesures d'étalement (Slump test : technique habituelle d'évaluation de macro-paramètres liés à la rhéologie) ont été réalisées sur ces bétons. Une partie des compositions testées est récapitulée dans le tableau 1. Le ciment utilisé dans ce cas est un ciment portland commercial CEMI 52,5.

Lors des essais, les mesures de couple M sont systématiquement réalisées en imposant les vitesses de rotation Ω (décroissantes, par paliers : figure 1). L'analyse des résultats consiste à ajuster sur les enregistrements la réponse théorique du cisaillement d'un fluide viscoplastique (modèle de Bingham dans les exemples présentés), le tout éventuellement accompagné d'hypothèses réductrices vis-à-vis de la géométrie utilisée (entrefers étroit). L'ajustement n'impose pas de lissage des données qui peuvent être souvent bruitées.

Des corrélations entre les valeurs des paramètres rhéologiques ainsi identifiés (seuil de plasticité, viscosité plastique ou consistance, index...) sont alors évaluées. La figure 2 illustre les résultats obtenus lors de la campagne [9]. On constate que les paramètres identifiés pour chaque appareil ne peuvent être considérés comme intrinsèques.

L'estimation des coefficients de corrélation globaux (tout béton confondus) associés aux paramètres K et μ identifiés pour les différents appareils est indiquée dans le tableau 2. Ces valeurs montrent que les corrélations globales sont acceptables pour certains couples d'appareils, en particulier vis-à-vis des seuils d'écoulement. Ces résultats bien qu'encourageant ne sont ponctuellement pas satisfaisants (cas de certains bétons présentés sur la figure 2).

Bétons de granulats concassés

Mixture No.	1	2	3	4	5*	6**	7**
Pontreaux 10/16	368	482	620	456	1161	780	768
Pontreaux 5/12.5	588	405	356	458	-	175	173
Estuaire 0/4	763	804	440	783	661	773	762
Palvado 0/0.4	-	-	-	56	-	52	52
Cement from St Pierre la Cour	494	426	723	419	391	314	310
Piketty limestone filler	-	-	-	-	-	135	133
Anglefort silica fume	-	21.3	-	-	-	-	-
Glenium 27 SP (in bold: Chryso GT SP)	6.294	6.722	11.403	0.000	1.590	13.837	10.175
Viscosifier agent	-	-	-	-	-	8.171	8.059
Water	188	216	222	201	194	175	184
Target yield stress	high	low	low	high	mod.	very low	very low
Target plastic viscosity	high	low	high	low	mod.	low	low

Notes: * : gap-graded mixture. ** : attempt to a self-compacting mixtures

Bétons de granulats roulés

Mixture No.	8	9	10	11
Longué 10/20	563	461	600	550
Longué 4/10	363	394	349	317
Estuaire 0/4	739	797	438	743
Palvado 0/0.04	-	-	-	53
OPC from St Pierre la Cour	480	422	725	398
Anglefort Silica fume	-	21.1	-	-
Glenium 27	6.414	5.316	7.608	1.164
Superplasticizer	-	-	-	-
Water	205	218	225	213
Target yield stress	high	low	low	high
Target plastic viscosity	high	low	high	low

Bétons de sables

Mixture No.	12
Pontreaux 2/6.3	825
Estuaire 0/4	564
Cement from St Pierre la Cour	613
Piketty limestone filler	107
Glenium 27 superplasticizer	10.215
Water	230
Target yield stress	Low
Target plastic viscosity	Moderate

Tableau 1 : composition des bétons exploités dans [9], en kg/m³

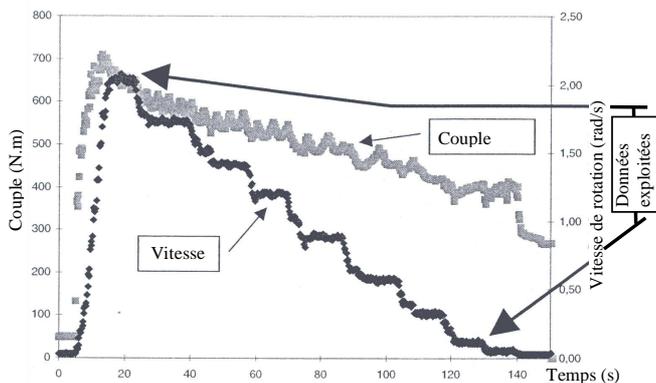


Figure 1 : exemple d'enregistrement (appareil Cemagref dans [9]).

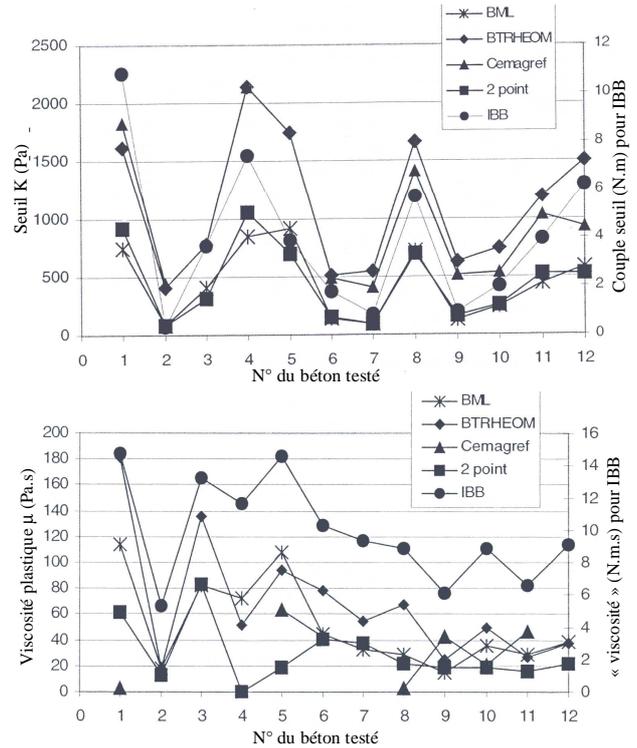


Figure 2 : valeurs des paramètres rhéologiques (K et μ) identifiés sur les 12 bétons de [9] avec différents appareils.

Coefficient de corrélation R pour le paramètre K

Ref	BTRheom		Two point		IBB		IBB portable		Slump	
	[9]	[10]	[9]	[10]	[9]	[10]	[10]	[9]	[10]	
BML	0,97	0,89	0,94	0,96	0,81	0,96	0,98	0,96	0,96	0,96
BTRheom			0,97	0,86	0,82	0,84	0,90	0,95	0,91	
Two point					0,90	0,91	0,96	0,96	0,96	
IBB							0,97	0,86	0,88	
IBB portable								0,94	0,95	

Coefficient de corrélation R pour le paramètre μ

Ref	BTRheom		Two point		IBB		IBB portable
	[9]	[10]	[9]	[10]	[9]	[10]	[10]
BML	0,84	0,71	0,45	0,70	0,96	0,80	0,86
BTRheom			0,79	0,30	0,86	0,40	0,48
Two point					0,52	0,93	0,95
IBB							0,95

Tableau 2 : valeurs des coefficients de corrélation entre appareils associés aux paramètres rhéologiques (K et μ).

3. Méthode de calcul des vitesses de cisaillement

3.1 Géométrie Couette ou vane

Pour les appareils dont la géométrie est proche d'un Couette ou d'un Vane, d'outil de rayon R_i et de hauteur h et la cuve de rayon R_e , une méthode récente d'évaluation de la vitesse de cisaillement au droit de l'outil immergé dans le fluide testé est utilisée [11, 12]. Pour chaque enregistrement du couple (Ω , M) la vitesse de cisaillement à l'outil (valeur maximale des deux expressions données dans les équations (1) et (2)) et la

contrainte de cisaillement τ associée (équation (3)) sont identifiées :

$$\dot{\gamma}_1 = 2.M \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial M} \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_2 = 2 \cdot \frac{M \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial M}}{\left(1 - \frac{Ri^2}{Re^2}\right)} - \frac{\Omega - M \cdot \frac{\partial \Omega}{\partial M}}{\ln\left(\frac{Ri}{Re}\right)} \quad (2)$$

$$\tau = \frac{M}{2.\pi.h.Ri^2} \quad (3)$$

Il est donc possible de tracer point par point la courbe d'écoulement du fluide testé à partir de la courbe d'enregistrement (M en fonction de Ω).

3.2 Géométrie plan-plan

Le BTRheom, appareil utilisé dans [7, 8], correspond à une géométrie plan-plan spécifique (figure 2). Pour des raisons techniques, le domaine cisailé correspond à un cylindre creux. La motorisation placée sous l'appareil transmet la rotation au disque supérieur de l'appareil à l'aide d'un axe. Sur les surfaces cylindriques, le béton glisse sur des surfaces métalliques lisses. Le frottement sur ces surfaces sera négligé.

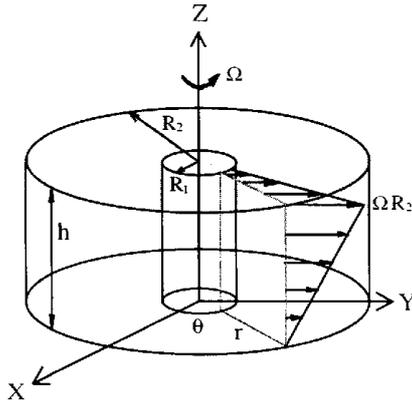


Figure 3 : champs de vitesse au sein de la géométrie du BTRheom [7].

[7] propose la solution de l'expression du couple M en fonction de Ω pour une telle géométrie, dans le cas d'un fluide de Bingham. Nous proposons d'évaluer une vitesse de cisaillement caractéristique de l'écoulement d'un tel fluide de Bingham à partir du champ de vitesses de cisaillement. Localement, la vitesse de cisaillement est :

$$\dot{\gamma}(r) = \Omega \cdot \frac{r}{h} \quad (4)$$

La vitesse moyenne de cisaillement à la surface du disque supérieur est donc :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\pi.(R_2^2 - R_1^2)} \cdot \int_{R_1}^{R_2} \Omega \cdot \frac{r}{h} \cdot 2.\pi.r.\partial r = \frac{2.\Omega.(R_2^3 - R_1^3)}{3.h.(R_2^2 - R_1^2)} \quad (5)$$

Pour un fluide de Bingham, le couple M appliqué au plateau supérieur est calculé par intégration :

$$M = \int_{R_1}^{R_2} 2.\pi.r^2 \cdot \tau.\partial r = \frac{2.\pi.K.(R_2^3 - R_1^3)}{3} + \frac{2.\pi.\mu.\Omega.(R_2^4 - R_1^4)}{4.h} \quad (6)$$

En dérivant cette expression par rapport à Ω :

$$\frac{\partial M}{\partial \Omega} = \frac{2.\pi.\mu.(R_2^4 - R_1^4)}{4.h} \quad (7)$$

$$M - \Omega \cdot \frac{\partial M}{\partial \Omega} = \frac{2.\pi.K.(R_2^3 - R_1^3)}{3} \quad (8)$$

Les équations (7) et (8) permettent d'évaluer K et μ pour un couple de valeur (Ω , M). Un point de la courbe d'écoulement du fluide est donc identifié avec la vitesse de cisaillement moyenne donnée par l'équation (4) et la contrainte de cisaillement associée :

$$\tau = K + \mu.\dot{\gamma} \quad (9)$$

Il est donc possible de tracer point par point la courbe d'écoulement du fluide testé à partir de la courbe d'enregistrement (M en fonction de Ω).

4. Synthèse des résultats

Quelques exemples de résultats de traitement des courbes (Ω, M) extraites de [9], selon les méthodes décrites ci-dessus, sont commentés ici. Les bétons sélectionnés, n° 4b, 6a et 8a correspondent respectivement à un béton normal de granulats concassés, un béton fluide presque autoplaçant et un béton ferme.

On constate (figure 4) que les différents appareils ne permettent pas d'identifier une courbe d'écoulement unique pour chaque béton testé. Les appareils de type outil tournant (Two points test [3] et IBB [4]) fournissent les résultats les moins cohérents. Les gammes de vitesse de cisaillement induites par ces outils sont souvent étendues. Les appareils de type cylindres coaxiaux (BML [5, 6] et Cemagref [11]) correspondent à des gammes de vitesse de cisaillement souvent différentes. Le BML produit une courbe d'écoulement souvent en deçà de la courbe associée à l'appareil Cemagref, appareil considéré comme référence. Il se trouve qu'avec le BML, l'entrefer est relativement réduit (45 mm) alors que les grains les plus gros des bétons testés vont jusqu'à 20 mm. Il est donc probable qu'un glissement soit induit au voisinage des surfaces des cylindres dans le BML. L'interprétation des résultats nécessiterait alors d'être revue.

On constate que les modèles proposés pour les bétons testés sont assez voisins des courbes d'écoulement identifiées dans le cas des tests réalisés avec le BTRheom et l'appareil du Cemagref. La gamme de vitesse de cisaillement couverte par le BTRheom est plus basse. La courbe d'écoulement identifiée est au dessus de la courbe obtenue avec l'appareil du Cemagref. Rappelons que pour dépouiller les mesures réalisées avec le BTRheom, les effets de frottement du béton sur les parois cylindriques de l'appareil ont été négligés. La prise en compte de ces effets aurait certainement pour conséquence d'améliorer la superposition des courbes d'écoulement identifiées avec ces deux appareils.

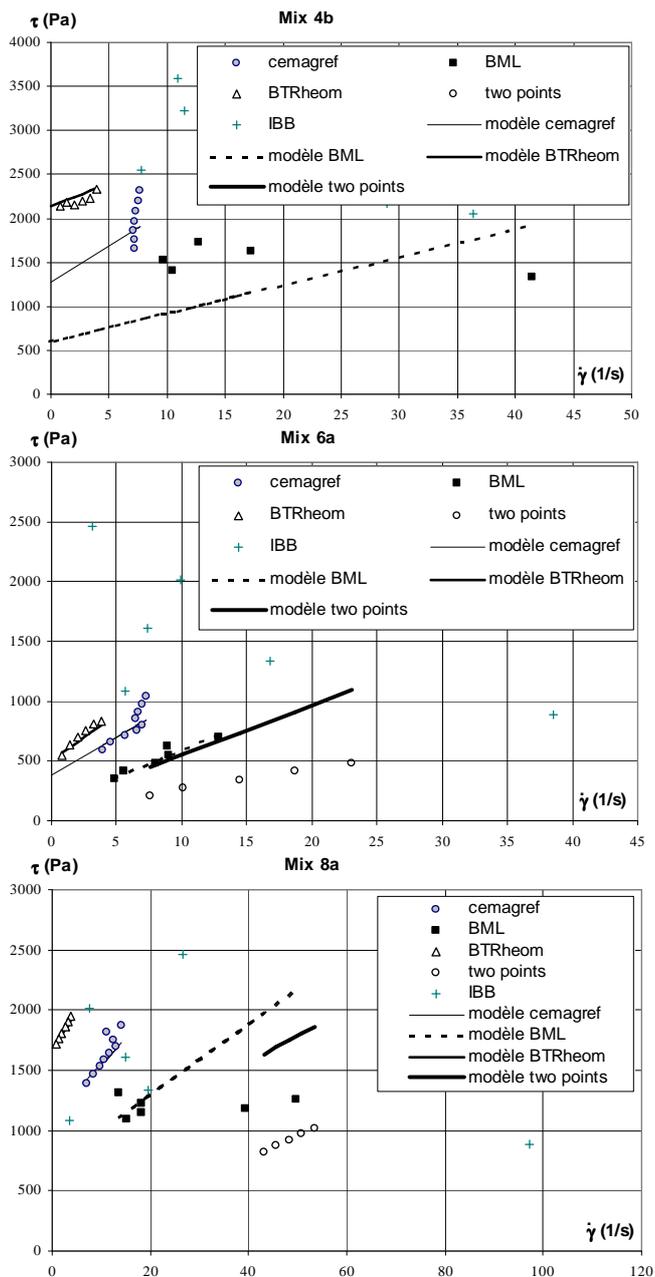


Figure 4 : courbes d'écoulements identifiées à l'aide des différents tests pour les bétons 4b, 6a et 8a. Les courbes modèles correspondent aux identifications proposées par [9].

5. Conclusions

Les méthodes de tracé de courbe d'écoulement développées sont pertinentes et simple d'usage pour les géométries de type Couette et plan-plan. En présence de béton, il convient cependant de réviser les géométries des appareils afin de les rendre compatibles avec les tailles des occlusions. Les effets de glissement avec frottement doivent également être pris en compte pour affiner les dépouillements. La méthode de dépouillement ne semble pas adaptée aux résultats de tests de type malaxeur (outils tournants : two points test et IBB). La géométrie d'essai la plus pertinente et introduisant le moins d'aléas reste

vraisemblablement la géométrie Vane [12, 13]. Le protocole d'essai reste à affiner de façon à acquérir plus de points sur les courbes (Ω , M) tout en gérant le bruit sur le signal. Une réelle rhéométrie sur béton est donc envisageable. Les effets de modification de composition du béton, de prise... sont dorénavant accessibles.

6. Références

[1] Koehler, E. P. : *Development of a Portable Rheometer for Portland Cement Concrete*, MS Thesis, The University of Texas at Austin, Austin, (2004).

[2] Koehler, E. P., Fowler, D. W., Ferraris, C. F., Amziane, S.: *A New Portable Rheometer for Fresh Self-Consolidating Concrete*, *Proc. of session ACI 2005*, New York (2005).

[3] Domone, P.L.J., Xu, Y., Banfill P.F.G.: *Developments of the two-point workability test for high-performance concrete*, *Magazine of Concrete Research* 51 181-190 (1999).

[4] Beaupré, D. : *Rheology of High Performance Shotcrete*, Ph D. Thesis Uni. Of British Columbia, Canada (1994).

[5] Wallevik, O.H. : *The rheology of fresh concrete and its application on concrete with and without silica fume*, Dr. ing. Thesis 1990:45, NTH Trondheim, p. 185, Norway (1990).

[6] Wallevik, O.H., Gjørsv, O.E. : *Development of a coaxial cylinder viscometer for fresh concrete. Properties of fresh concrete*, *Proceedings of the Rilem Colloquium*, Chapman & Hall, Hanover, 213-214, October (1990).

[7] De Larrard, F., Sztikar, J.C., Hu, C., Joly, M. : *Design of a rheometer for fluid concretes*, *RILEM Workshop Special Concretes Workability and Mixing* 201-208 (1993).

[8] De Larrard, F., Sedran, T., Hu, C., Sztikar, J.C., Joly, M., Derkx, F. : *Evolution of the workability of Superplasticized Concretes: assessment with BTRHEOM rheometer*, *Rilem International Conference on Production Methods and Workability of Concrete*, *RILEM Proceedings* 32, Glasgow Scotland, June 3-5, 377-388 (1996).

[9] Banfill, P.F.G., Beaupré, D., Chapdelaine, F., De Larrard, F., Domone, P., Nachbaur, L., Sedran, T., Wallevik, O., Wallevik, J.E. : *Comparison of concrete rheometers: International tests at LCPC Nantes, October 2000*, NISTIR 6819, ed. Ferraris C.F., Brower L.E., September (2001).

[10] Ferraris, C. and Brower, L., eds. : *Comparison of Concrete Rheometers: International Tests at MBT (Cleveland OH, USA) in May 2003*, National Institute of Standards and Technology NISTIR 7154, (Septembre 2004).

[11] Coussot P.: *Rhéologie des boues et laves torrentielles – Etudes de dispersions et suspensions concentrées*, Thèse de doctorat INP Grenoble et étude du CEMAGREF, Série Montagne n°5 (1993).

[12] Estellé P., Perrot A., Mélinge Y., Lanos C., Amziane S.: *Courbes d'écoulement en géométrie Couette par une approximation de Bingham*, *42^{ème} colloque du GFR, Clermont Ferrand*, 10-12 oct (2007).

[13] Estellé P., Perrot A., Mélinge Y., Lanos C., Amziane S.: *Rheological characterization of self compacting concrete from vane shear flow measurement*, *5th Int. RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete (SCC 2007)*, Gent , 3-5 septembre (2007).

Liquid/solid transition and aging of thixotropic materials: temperature and concentration dependence – Application to concrete mix-design

G. Ovarlez¹, N. Roussel², P. Coussot¹

¹ *Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS)*

Université Paris-Est ; Institut Navier ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne.

² *Division BCC, Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, 58, Bd Lefebvre, 75732 Paris Cedex 15*

Summary: We study the liquid/solid transition in thixotropic materials and focus on the impact of temperature and concentration changes on their aging in the solid regime. We show that all the elastic modulus vs time curves fall on a single master curve when rescaled by factors function of the concentration, temperature, load and the time elapsed since preshear. The rescaled time defines the *physical age* of the material, i.e. the degree of progress of its structural organization relatively to a state of reference in the solid regime, and characterizes the effective state of such systems. This new fundamental physical parameter helps proposing a general recipe for designing materials with desired flow properties: we show an application to concrete mix-design.

Key-words: Thixotropy, Liquid/solid transition, Aging, Concrete, Mix-design

1. Introduction

Various systems such as foams, emulsions or colloidal suspensions, exhibit a transition from a liquid state to a solid state below a yield stress. The analogy with the glass behavior led to the proposal of a unifying description, based on a jamming phase diagram in temperature, density and stress coordinates with a critical surface limiting the solid and the liquid states [1]. In the solid state, these pastes form an out-of-equilibrium system with a structure continuously evolving in time: they age; this phenomenon is at the origin of the increase of mechanical strength at rest [2,3]. When the stress is lowered below the yield stress, this aging bears some analogy [4] with that observed in glasses or amorphous polymers when the temperature is lowered below the glass transition temperature [5]. Although jamming and aging are intimately linked properties there still lacks a clear view of this link; in particular one may wonder if the apparent equivalence of temperature/density/stress in driving the liquid/solid transition holds for driving the aging dynamics in the solid state. In other words, how do the solid state properties depend on temperature, density and stress? These questions have important practical consequences. E.g., fresh concrete is a typical thixotropic system. Nowadays, controlling the structuration kinetics of fresh concrete is a major issue of concrete mix-design: on the one hand, a too rapid structuration may induce a too early liquid/solid transition resulting in a partial filling of the formwork, on the other hand a rapid increase of the yield stress with the time of rest is required to avoid sedimentation of the coarsest particles [6] and to get low formwork pressures [7]. A dramatic example of a

too rapid structuration occurred last summer in France on a hot sunny day: unexpectedly, the casting of the bridge slab could not be completed that day and the upper part of the bridge had to be destroyed. Unfortunately, there is no general recipe for material mix-design to control this phenomenon. In the following we study the influence of aging on the viscoelastic properties of thixotropic materials (including cement pastes) after a preshear, and focus on the impact of temperature, density or load changes on the materials behavior.

2. Materials and procedures

We used a typical thixotropic material, i.e. a Na-Bentonite suspension, at concentration ranging between 3 and 7%. Bentonite suspension may be seen as a colloidal gel [3], and aging at rest may take its origin in a progress of either the swelling or the aggregation process or an evolution of the particle configuration. Each sample was prepared by a strong mixing of the solid phase with water, then left at rest three months before any test, which avoids further irreversible aging over the duration of the experiments. The cement pastes studied here traditionally enter the mix proportioning of Self Compacting Concretes (SCC). We varied the volume fraction of the different compounds: the water to cement powder weight ratio ranges from 0.3 to 0.35; a superplasticizer (polycarboxylate based suspension) is added to the mixture in order to improve the dispersion of the cement particles in the suspension (from 0.5 to 1.5% of the cement powder weight); silica particles improving the final compacity of the mixture (from 0.5 to 2% of the cement weight) are also added.

We used a controlled stress *Bohlin C-VOR200* rheometer equipped with a thin-gap Couette geometry (inner radius 17.5mm; outer cylinder radius 18.5mm; height 45mm) with rough surfaces.

In order to identify properly the liquid/solid transition and measure the mechanical aging at rest we used a powerful technique which consists in applying a constant stress in order to induce a macroscopic flow and superimposing small oscillations in order to probe the actual material strength. After its preparation each sample was set up in the geometry and presheared at a large apparent shear rate ($\dot{\gamma}_p = 200\text{s}^{-1}$) and under a given temperature (T) during a sufficient time for temperature stabilization. Then the material was submitted to a shear stress including a constant component and an oscillating component: $\sigma + \sigma_0 \sin 2\pi Ft$; in which $F=1\text{Hz}$ and $\sigma < \sigma_c$. σ_0 is chosen so as to ensure that we test the materials in their linear regime: the resulting deformation is well represented as $\gamma(t) + \gamma_0 \sin(2\pi Ft + \varphi)$ and γ_0 is smaller than 0.1%. The storage and loss moduli are then computed from $G'(t) = \tau_0 \cos\varphi/\gamma_0$ and $G''(t) = \tau_0 \sin\varphi/\gamma_0$. With this procedure relevant values for G' and G'' are determined when the characteristic time of the oscillations ($1/F = 1\text{s}$) is smaller than the characteristic time for significant changes of material properties. We checked that such oscillations do not affect the mechanical properties of the material. From such tests we get both an information on the apparent structure (via the apparent viscosity $\eta(t) = \sigma/\dot{\gamma}(t)$) and an information on the actual structure (via $G'(t)$ and $G''(t)$). Here we follow such characteristics of different materials for different solid volume fractions (ϕ), temperatures (T) and loads (the stationary applied stress, σ), as a function of the time of rest (t_w). The value of the elastic modulus at rest and its time-variations are expected to reflect both some basic strength of the network of interactions between the soft elements (say in complete disorder) and the evolution of this structure in time leading to material aging.

3. Experimental results

3.1 Liquid/solid transition

For a typical test as described above in a first stage the material undergoes large deformation: it flows, and the flow is continuously decelerating. During this stage, G'' is larger than G' and increases in time, and G'' is proportional to η times $2\pi F$ (Fig.1); this indicates that the material is in a liquid state (although not simply Newtonian). Afterwards, G'' reaches a peak and starts to decrease (Fig.1), while η tends to infinity around the peak, indicating that the material stops flowing. In parallel the material develops some elasticity: G' abruptly increases and crosses over the G'' curve at the

peak. This indicates that the material is now in a solid state. This transition from the liquid to the solid regime also corresponds to the beginning of a plateau of deformation (see inset of Fig. 1). Finally, these observations allow to identify precisely and unambiguously the liquid and solid regimes, which are thus associated with the regions respectively before and after the G'' peak and $G'-G''$ cross-over. A percolation phenomenon well explains this effect [8].

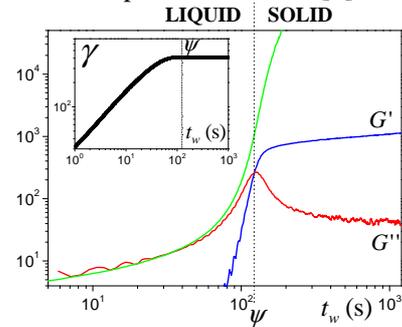


Fig.1: Storage and loss moduli of a bentonite suspension ($\phi=5\%$) as a function of the time t_w after preshear for $\sigma/\sigma_c = 87\%$. The thin line is the apparent viscosity divided by a factor 3.5. ψ is the critical time for the liquid-solid transition and the dotted line defines the boundary between the liquid and the solid regimes. The inset shows the deformation as a function of time.

The transition occurs after a time ψ , increasing with σ , and which tends to infinity when $\sigma \rightarrow \sigma_c$ [8], i.e. the material remains indefinitely in a liquid state for $\sigma > \sigma_c$. This technique thus also provides a precise means for defining the yield stress σ_c of pastes. We showed [8] that the applied stress σ delays the liquid-solid transition of a time ψ but does not affect the dynamics of the aging process in the solid regime: whatever σ , the relative evolution of the elastic modulus is solely a function of the absolute time spent in the solid state only. On the other hand, the applied stress σ increases the absolute value of G' : it strengthens the material; this has important macroscopic consequences as the material resistance to flow depends on how the flow previously stopped [9]. Experiments at different temperatures T and concentrations ϕ show that σ_c depends on T and ϕ but remarkably, the transition time ψ solely depends on the ratio σ/σ_c . Finally, the age of the material in its solid state is thus $t_w - \psi(\sigma/\sigma_c)$. The curves $G'(t_w - \psi(\sigma/\sigma_c))$ then describe the effect of aging on the structure strength.

3.2 Effect of the temperature and the concentration

Let us now examine the effects of temperature on aging curves, i.e. the elastic modulus as a function of the age in

the solid state for a constant σ/σ_c . The main apparent change is the increase of the elastic modulus with the temperature (Fig. 2a), which is likely due to the dependence of particle interactions with T . In this context we can expect superposition of the curves along a single curve by scaling G' by a factor $H_0^*(T)$. We see in Fig. 3a that the curves do not superimpose with such a scaling. This is so because the shape of the G' vs t_w also changes with T : the extent of the range of variation of G' over a given range of t_w decreases when T decreases. This is somewhat expected since aging results from the exploration of the energy landscape: as this exploration is driven by thermally activated process, aging should then be faster when the temperature is larger. We thus suggest that as the temperature is decreased the dynamics is slowed down by a scaling factor of the time, $\theta(T)$, while there is in parallel a variation of the elastic modulus of the initial structure, which leads to introduce a scaling factor of G' , $H_0(T)$. Remarkably such a scaling effectively makes it possible to get a single master curve (see Fig. 3b). To sum up, $H_0(T)$ represents the strengthening of the material by a change in temperature, while $\theta(T)$ is a characteristic time of structuration at a given temperature.

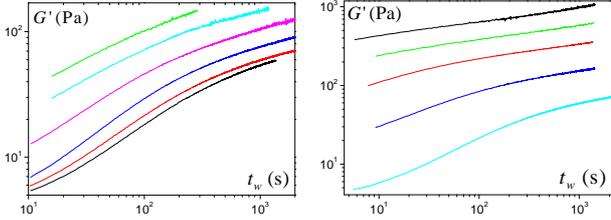


Fig. 2: a) Elastic modulus as a function of time for a bentonite suspension ($\phi = 3\%$, $\sigma = 0$) at different temperatures from 5°C to 80°C (from bottom to top). b) Elastic modulus as a function of time for the bentonite suspension at different solid fractions from: 3 to 7% (from bottom to top)

Since for the liquid/solid transition of jammed systems an equivalence of the effects of temperature and density was suggested [1] it is interesting to see whether such equivalence holds for the aging dynamics. With regards to the above results for temperature, we could expect some slowing down or acceleration of the structure rearrangement for different solid fractions ϕ . Effectively the G' vs t_w curves for different ϕ look similar (Fig. 2b) but there is no superimposition of the curves along a single curve when just scaling G' by a factor $I_0^*(\phi)$ (Fig. 4a). A master curve is nevertheless obtained (Fig. 4b) when both G' is scaled by a factor $I_0(\phi)$ and t_w by a characteristic time $\alpha(\phi)$. The factor α decreases with ϕ , which means that aging is accelerated by an increase of ϕ ; it may be explained by the fact that for a larger ϕ the electrostatic forces are larger so that the particles are more rapidly pulled towards local, provisional,

equilibrium positions. Here the factor I_0 accounts for the dependence of particle interactions with the distance (which decreases with the solid fraction).

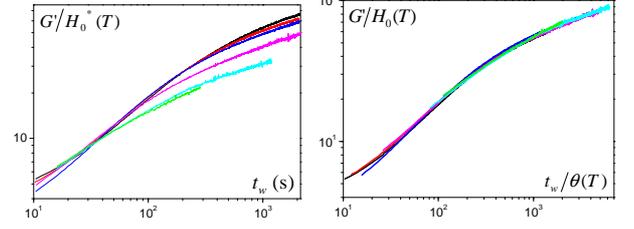


Fig. 3: a) Elastic modulus as a function of time (data of Fig. 2a) scaled by a factor $H_0^*(T)$ so as to have a cross over of the curves for $t_w = 30$ s. b) Elastic modulus as a function of time (data of Fig. 2a) scaling G' by $H_0(T)$ and t_w by $\theta(T)$.

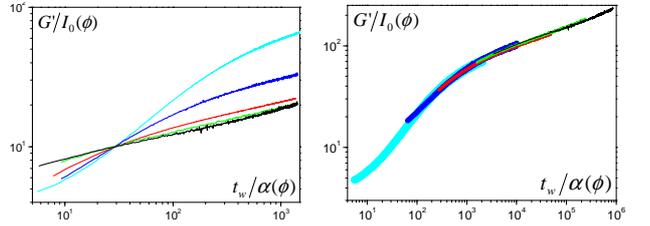


Fig. 4: a) Elastic modulus as a function of time (data of Fig. 2b) scaled by a factor $I_0^*(\phi)$ so as to have a cross over of the curves for $t_w = 30$ s; b) Elastic modulus as a function of time (data of Fig. 2b) scaling G' by $I_0(\phi)$ and t_w by $\alpha(\phi)$.

It is worth noting that the impact of one of the variables (T, ϕ, σ) is independent of the other variables, i.e. for example the effect of a density increase on the aging dynamics is the same whatever the temperature and the stress. As a consequence a single master curve, which allows to distinguish between the effect of temperature and density on the mechanical properties and their effect on aging, can be obtained for all the data: G' reads

$$G' = G_0 f(x) \quad (1)$$

with $G_0 = H_0(T)I_0(\phi)J_0(\sigma)$, $x = (t_w - \psi(\sigma/\sigma_c))/(\theta(T)\alpha(\phi))$, and f is a function independent of T, ϕ, σ . Thus G_0 is the elastic modulus of some state of reference of the material, while $f(x)$ is a characteristic of its actual aging state relatively to this state of reference. In this context we can refer to x as the *physical age* of the material, namely the degree of advancement of physical aging relatively to the state of reference. The physical age, i.e. the time elapsed in the solid regime and written in a temperature and volume fraction dependent time unit, is the time which is relevant for effectively describing the structuration. The values of all parameters H_0, I_0, J_0 , can be found in [8] and are consistent with some basic physical analysis [8].

We emphasize that this result is not fortuitous as we cannot expect to find such a full consistency of a set of curves over two-decade ranges and obtained under

different conditions except if these curves effectively reflect a physical consistency. Moreover, we checked on other aging systems that it is possible to scale all the data along a master curve when using appropriate factors [8]. Most previous works in literature concerning flocculated suspensions or colloidal gels studied the variations of the elastic modulus with the solid fraction by using the value measured at a given time following a given procedure (see e.g. [10]). Here we demonstrate that such data cannot be consistently compared for a significantly aging material: as soon as the solid fraction, the temperature or the load is varied, a relevant study of the effect of one specific parameter requires to compare the data at the same physical age; this yields the elastic modulus of the material in its most “destructured” state (G_0).

3.3 Application to concrete mix-design

In the case of more complex materials, the material state is a function of the volume fractions $\phi_{i=1,2,\dots}$ of all the elements. We show in Fig. 5 that the aging of cement pastes can actually be scaled by Eq. 1 when the cement particles, the super-plasticizer and the silica particles volume fraction and the temperature are changed.

For many practical applications, one needs to design a material with a given structuration rate. From Eq. 1, this means that one needs to have a given characteristic aging time $\theta(T) \prod_i \alpha_i(\phi_i)$. Our analysis shows that controlling

the structuration rate is possible by adjusting the volume fraction of each component, collectively or separately, even if the temperature is changed. As far as we know, this is the first physically based recipe for formulating materials with appropriate rheological properties.

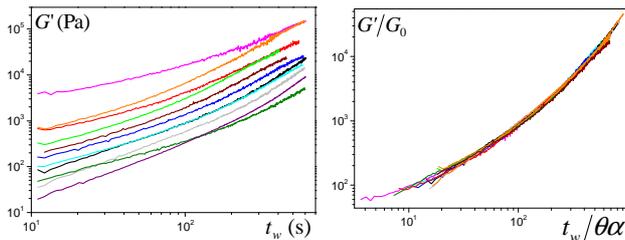


Fig. 5: A) Elastic modulus (G') as a function of the time of rest (t_w) for a cement paste at different temperatures and for different amount of super-plasticizer and silica particles. B) Elastic modulus scaled by the reference modulus (G_0) as a function of the time scaled by $\theta\alpha$ for the data of A).

The concept of temperature can be extended to describe the aging of these systems. Temperature, indeed, drives their structuration kinetics through the characteristic time $\theta(T)$. Here we show that this structuration kinetics is also driven by the concentration. This means that we can define a unique variable, the effective temperature $T_{eff}(T, \phi_i)$, which depends on the temperature and the formulation and fully controls the structuration kinetics

like the real temperature of a reference system of fixed formulation $\{\phi_{i=1,2,\dots}^0\}$; this effective temperature is defined as $\theta(T) \prod_i \alpha_i(\phi_i) = \theta(T_{eff}) \prod_i \alpha_i(\phi_i^0)$. This is a powerful

theoretical concept which extends the idea [1] of a single parameter driving the jamming transition. We show that this parameter, the effective temperature, also drives the out-of-equilibrium dynamics. For practical applications, designing a material with a given structuration rate consists in imposing a given effective temperature. Note that in other practical applications, it is useful to have a given absolute value of the yield stress (or equivalently of the elastic modulus) at a given time. This is also possible from the overall scaling Eq. 1, taking into account both the changes in the interactions and the structuration rate.

4. Conclusion

We have shown that jammed systems are out-of-equilibrium systems in which aging occurs as a consequence of Brownian motion: a temperature increase induces accelerated aging; this may have catastrophic consequences in concrete casting. However, we have shown that the universality of jamming concerning the liquid/solid transition in a temperature/density/stress diagram may be extended to the aging dynamics: the structuration kinetics is driven by both the temperature and the solid volume fraction. This allows defining a unique effective temperature as a function of these two parameters such that the aging kinetics depends only on this effective temperature. This means that when the real temperature is increased, the effective temperature (i.e. the structuration rate) can nevertheless be kept constant by changing the concentration of the elements. This is of high importance as for most casting applications the structuration kinetics of the material is the key factor. Our results, via the control of the effective temperature, thus provide for the first time a physical way for controlling material properties and a powerful practical tool for preventing casting incidents on the building site.

- [1] Liu, A.J., Nagel, S.R., *Nature* 396, 21 (1998).
- [2] Derec, C., et al., *Phys. Rev. E* 67, 061403 (2003).
- [3] Coussot, P., et al., *J. Rheol.* 50, 975 (2006).
- [4] Derec, C., et al., *C.R. Acad. Sci. Paris IV*, 1, 1115 (2000).
- [5] Struik, L.C.E., *Physical aging in amorphous polymers and other materials* (Elsevier, Houston, 1978).
- [6] Roussel, N., *Mat. Struct.* 39, 75-83 (2006).
- [7] Ovarlez, G., Roussel, N., *Mat. Struct.* 39, 239-248 (2006).
- [8] Ovarlez, G., Coussot, P., *Phys. Rev. E* 76, 011406 (2007).
- [9] Ovarlez, G., et al., to be submitted to *J. Rheol.*
- [10] Manley, S., et al., *Phys. Rev. Lett.* 95, 048302 (2005).

Propriétés morphologiques et rhéologiques de mélanges ternaires PE/PA/argile.

J. Ville, P. Médéric, J. Huitric et T. Aubry

*Laboratoire de Rhéologie, Université de Bretagne Occidentale,
6 avenue Victor Le Gorgeu, CS 93 837, 29 238 Brest cedex 3, France.*

Résumé : Plusieurs études récentes s'intéressent à l'amélioration des propriétés des mélanges de polymères immiscibles par l'ajout d'argile. L'originalité de cette étude consiste à confronter, pour une fraction de phase dispersée de 20%, les caractéristiques morphologiques et rhéologiques de deux systèmes ternaires, l'un à matrice PE et l'autre à matrice PA. Nous préparons des mélanges ternaires selon deux modes d'élaboration, soit à partir d'un mélange nanostructuré [PA/C30B], soit par malaxage simultané des composants. La température de malaxage (200°C), le temps total de séjour au mélangeur interne (12 min) et la vitesse de rotation des pales (32 tr.min⁻¹) restent identiques. Pour chaque mode d'élaboration, différentes fractions massiques d'argile sont envisagées. L'effet du mode d'élaboration est plus marqué sur les propriétés des systèmes à matrice PE que sur celles des systèmes à matrice PA. Les clichés MET montrent que les feuillettes d'argile sont localisés principalement à l'interface matrice/nodule. Le comportement viscoélastique est discuté en fonction de la structuration et de la localisation de l'argile mais aussi en termes d'élasticité des inclusions.

Mots-clé : Rhéologie, morphologie, systèmes ternaires, nanocomposites.

1. Introduction

Depuis plusieurs années, les mélanges de polymères immiscibles font l'objet de nombreuses études [1]. Plus récemment, un intérêt particulier est porté à l'élaboration et à la caractérisation de systèmes nanocomposites polymère/argile, qui présentent, pour de faibles taux de charges, des propriétés d'usage améliorées par rapport à celles de matériaux composites classiques [2]. Dernièrement, de plus en plus de travaux concernent les mélanges de polymères immiscibles en présence de nanocharges argileuses. De tels systèmes présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport à celles des mélanges de polymères [3] et des nanocomposites. Ces caractéristiques mettent notamment en jeu deux niveaux de structuration : un premier niveau, à l'échelle micrométrique, relatif à la morphologie nodulaire ou fibrillaire du mélange bi-phasique matrice/inclusions, et un deuxième niveau, à l'échelle nanométrique, correspondant à la structure intercalée ou exfoliée des feuillettes d'argile. En outre, le comportement rhéologique et le contrôle de la morphologie de tels systèmes dépendent de plusieurs paramètres tels que la fraction de phase dispersée ou l'affinité de l'argile avec l'un des deux thermoplastiques utilisés. Dans la continuité des travaux menés antérieurement sur des systèmes binaires PE/PA [4] et sur des nanocomposites PA/argile [5], nous nous intéressons aux systèmes ternaires PE/PA/argile. Une première étude a montré que la proportion des phases et l'ajout de 1 % d'argile ont une influence sur les propriétés morphologiques et rhéologiques [6]. Nous nous intéressons ici au comportement de deux systèmes

ternaires PE/PA/argile composés à 20 % de phase dispersée. Pour chaque mélange, nous étudions l'effet du mode d'élaboration et de la fraction d'argile sur les caractéristiques morphologiques et rhéologiques. Plusieurs taux de charges sont envisagés: 1 %, 2 % et 4 % relativement à la phase polyamide. Nous comparons les propriétés des systèmes ainsi préparés avec celles de systèmes binaires PE/PA. L'objectif est de discuter du comportement viscoélastique de chacun des mélanges en relation avec la structuration des feuillettes d'argile et les caractéristiques morphologiques.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Matériaux

Le polyéthylène linéaire à basse densité (FLEXIRENE[®] FG 20F) et le polyamide 12 (RILSAN[®] PA-12) utilisés dans cette étude sont respectivement commercialisés par Enichem et Arkema. Les caractéristiques de ces deux polymères sont présentées dans le tableau 1.

	LLDPE	PA-12
ρ (g.cm ⁻³)	0,92	1,01
M_w (g.mol ⁻¹)	140 000	37 000
M_n (g.mol ⁻¹)	37 000	20 000
T_f (°C)	121	183
η_0 (Pa.s) à T=200°C	10 750	1 600

Tableau 1. Caractéristiques des matériaux de base.

Le caractère fortement hydrophile du polyamide nécessite un étuvage à 80°C pendant 4 heures. L'argile utilisée est une montmorillonite modifiée, Cloisite[®] C30B, fournie par Southern Clay Products. Il s'agit d'une argile

organophile de densité 1,98 obtenue par échange cationique. En raison de sa polarité, le polyamide présente une bonne affinité avec la Cloisite 30B.

2.2 Elaboration des échantillons

Nous réalisons des systèmes ternaires PE/PA/argile en suivant deux modes d'élaboration. La première méthode consiste à préparer un nanocomposite [PA/C30B] appelé mélange maître et malaxé au mélangeur interne (Rheomix Haake) pendant 6 minutes, à une température de 200°C et une vitesse de rotation de 32 tr.min⁻¹. Une telle vitesse de rotation équivaut à un taux de cisaillement moyen de 17 s⁻¹ [7]. Dans les mêmes conditions, nous le malaxons ensuite avec le polyéthylène obtenant ainsi un système ternaire noté PE/[PA/C30B]. La dégradation thermique des ions alkylammonium, importante au-delà de 200°C, et la température de fusion du polyamide justifient un tel choix de température de malaxage. La deuxième méthode consiste à malaxer les trois composants simultanément, aboutissant à un système ternaire noté PE/PA/C30B. Les conditions de mélangeage de la première méthode sont conservées : même temps total de séjour au mélangeur interne (12 min), même température (200°C) et même vitesse de rotation des pales (32 tr.min⁻¹). Enfin, pour comprendre le rôle de l'argile, nous comparons les caractéristiques des systèmes ternaires ainsi préparés avec celles de systèmes binaires PE/PA.

2.3 Techniques de caractérisation

La morphologie des mélanges est caractérisée par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB). Les diamètres des nodules (D_i) de la phase dispersée (figure 1) sont mesurés pour un nombre ($\sum n_i$) d'inclusions de l'ordre de 350. Les diamètres moyens en nombre D_n et en volume D_v sont déterminés respectivement à partir des relations (1) et (2). L'indice de polydispersité I , qui quantifie la distribution en taille des inclusions, est défini par la relation (3) :

$$D_n = \frac{\sum_i n_i D_i}{\sum_i n_i} \quad (1)$$

$$D_v = \left(\frac{\sum_i n_i D_i^3}{\sum_i n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

$$I = \frac{D_v}{D_n} \quad (3)$$

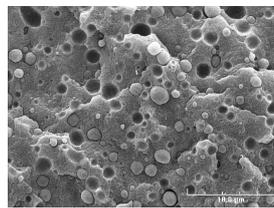


Figure 1. Clichés MEB. Morphologie nodulaire d'un système PE/[PA/C30B] 20/80.

Les essais rhéométriques en viscoélasticité linéaire sont réalisés à l'aide d'un rhéomètre (Rheometrics Scientific RDAII) à déformation imposée à 200°C, sur une gamme de pulsations comprises entre 0.01 rad.s⁻¹ et 100 rad.s⁻¹. Nous avons utilisé une géométrie plan/plan avec un diamètre de 25 mm et un entrefer de 2 mm. Afin d'éviter

toute dégradation du système durant l'expérience, les essais sont effectués sous atmosphère d'azote.

3. Résultats expérimentaux et discussion

3.1 Effet du mode d'élaboration

Nous étudions l'effet du mode d'élaboration pour des systèmes ternaires réalisés avec 1 % d'argile. La figure 2 représente des clichés MET pour des systèmes ternaires PE/[PA/C30B] 80/20 et 20/80, préparés avec une fraction massique d'argile de 1 %.

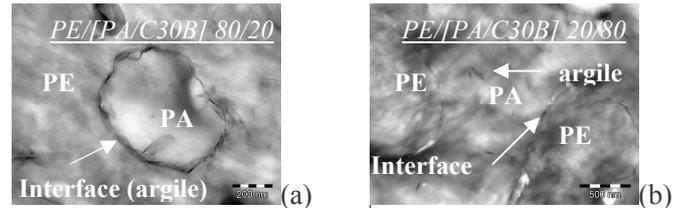


Figure 2. Clichés MET de systèmes ternaires PE/[PA/C30B] 80/20 (a) et 20/80 (b).

Les figures 2.a et 2.b montrent que les entités argileuses sont localisées essentiellement à l'interface. Néanmoins, pour les systèmes PE/[PA/C30B] 20/80 (figure 2.b), les entités argileuses sont localisées non seulement à l'interface, mais aussi dispersées, en plus faible quantité, dans la matrice polyamide. D'autres clichés (non présentés) ont montré que le mode d'élaboration n'a pas d'effet sur la localisation de l'argile. La figure 3 présente la distribution en taille des nodules de phase dispersée pour les systèmes ternaires 80/20 et 20/80 réalisés selon les deux modes d'élaboration.

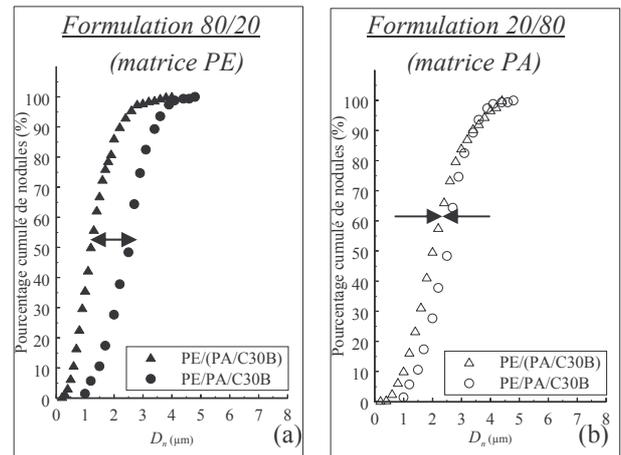


Figure 3. Distribution en taille des nodules des systèmes ternaires 80/20 et 20/80 pour deux modes d'élaboration.

La figure 3 montre clairement que la morphologie des systèmes ternaires PE/PA/argile est influencée par le mode d'élaboration. En effet, les nodules de polyamide sont plus gros lorsque les composants sont malaxés simultanément (figure 3.a). En revanche, la figure 3.b montre que la morphologie des systèmes ternaires 20/80 semble peu dépendante du mode d'élaboration. La figure 4 présente la viscosité complexe η^* pour les systèmes

ternaires 80/20 et 20/80, réalisés selon chaque mode d'élaboration.

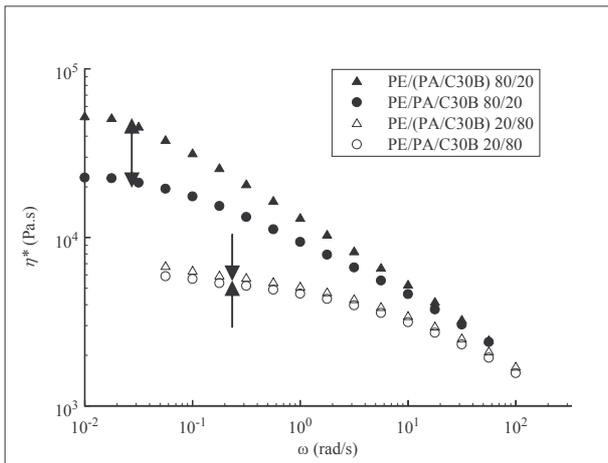


Figure 4. Viscosité complexe η^* en fonction de la pulsation ω .

D'après la figure 4, le malaxage du nanocomposite [PA/C30B] avec le polyéthylène génère, aux basses pulsations, une viscosité complexe η^* plus élevée que lorsque les composants sont malaxés simultanément. En revanche, la figure 4 montre que le mode d'élaboration a peu d'influence sur le comportement viscoélastique linéaire des systèmes 20/80. En accord avec les différences observées sur le diamètre moyen en nombre D_n des nodules, l'effet du mode d'élaboration est plus marqué sur le comportement viscoélastique des systèmes à matrice polyéthylène réalisés avec un taux de charge de 1 %. En outre, d'autres investigations ont montré qu'au-delà d'une fraction d'argile de 2 % et, quelle que soit la matrice du système, le mode d'élaboration n'a aucun effet sur les caractéristiques des systèmes ternaires PE/PA/argile.

3.2 Effet du taux de charge

Nous étudions l'effet du taux de charge pour des systèmes ternaires PE/PA/C30B, c'est-à-dire des systèmes réalisés par malaxage simultané des composants. La figure 5 représente le diamètre moyen en nombre D_n des nodules de phase dispersée pour des systèmes 80/20 et 20/80. Sur la figure 5, nous observons que l'ajout d'argile engendre une diminution de la taille des nodules de phase dispersée. Ce résultat a déjà été observé pour des systèmes ternaires PBT/PE/argile [8]. Cette diminution est très significative pour de faibles taux de charge. En effet, en l'absence d'argile, le diamètre moyen des nodules de polyéthylène et de polyamide est respectivement de 3,8 μm et 3,1 μm alors que, au-delà de 2 % d'argile, la taille des nodules se stabilise à 1,5 μm pour tous les systèmes étudiés: une évolution similaire est obtenue concernant des systèmes à matrice Nylon 6 [9]. Nous en déduisons d'une part que l'effet de l'argile est plus important sur les systèmes à matrice polyamide et que, d'autre part, l'ajout d'argile entraîne une diminution de l'écart en taille des nodules de chaque phase. L'augmentation de la présence d'argile à

l'interface gène la coalescence jusqu'à la bloquer. Dans le cas des systèmes à matrice polyéthylène, l'aire interfaciale plus grande (nodules de polyamide plus petits) et la quantité d'argile moindre expliquent une réduction en taille des nodules de polyamide moins marquée. L'indice de polydispersité qui caractérise la distribution en taille des nodules est présenté pour différents taux de charges dans le tableau 2. Nous observons que l'indice de polydispersité des nodules de polyéthylène reste approximativement égal à 1 quel que soit le taux de charge. Concernant les nodules de polyamide, l'indice de polydispersité passe de 1,17 à approximativement 1 par ajout de nanocharges argileuses. Nous en déduisons que l'ajout d'argile uniformise la distribution en taille des nodules de polyamide. La modification des rapports d'élasticité de chaque phase et la structure des entités argileuses (feuilletés, tactoïdes, agrégats) jouent également un rôle dans l'établissement des morphologies de ces systèmes.

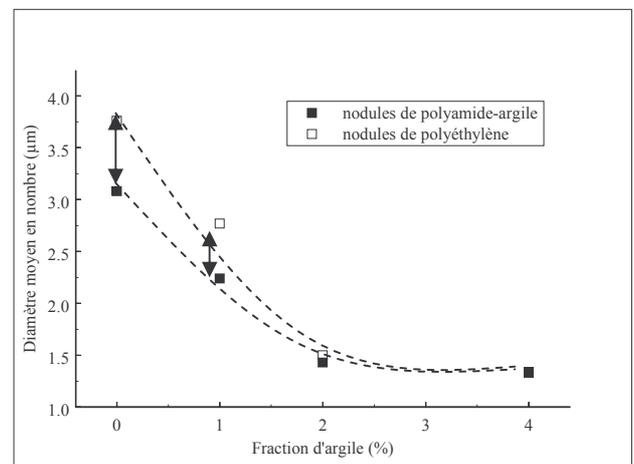


Figure 5. Diamètre moyen en nombre D_n des systèmes ternaires PE/PA/C30B 80/20 et 20/80 en fonction de la fraction de Cloisite 30B.

taux de charge	0 %	1 %	2 %	4 %
nodules PE	1,01	1,02	1,01	1,03
nodules PA	1,17	1,04	1,02	1,01

Tableau 2. Indice de polydispersité des systèmes 80/20 et 20/80 pour différentes fractions de Cloisite 30B.

Les figures 6 et 7 représentent la viscosité complexe η^* et le module élastique G' des systèmes ternaires PE/PA/C30B 80/20 et 20/80 en fonction de la pulsation ω . Nous observons que l'ajout d'argile génère une augmentation de la viscosité complexe η^* et du module élastique G' particulièrement aux basses fréquences. En accord avec les résultats concernant la taille des nodules, l'effet de la fraction d'argile sur le comportement viscoélastique est plus marqué pour des systèmes à matrice polyamide. De plus, l'effet de l'argile n'est pas le même sur les caractéristiques des phases en présence. En effet, concernant les nodules de polyéthylène, l'ajout d'argile engendre une réduction de leur taille (figure 5) alors que pour les nodules de polyamide l'ajout d'argile

entraîne non seulement une réduction du diamètre (figure 5), mais aussi uniformise la distribution en taille des nodules (tableau 2) et en augmente l'élasticité [5].

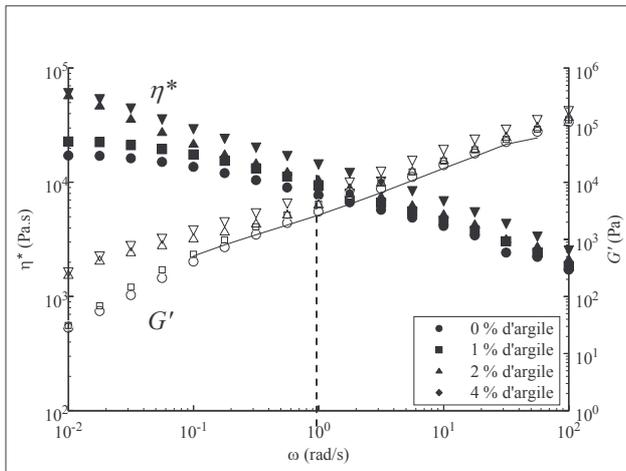


Figure 6. Viscosité complexe η^* et module élastique G' des systèmes PE/PA/C30B 80/20 en fonction de la pulsation ω .

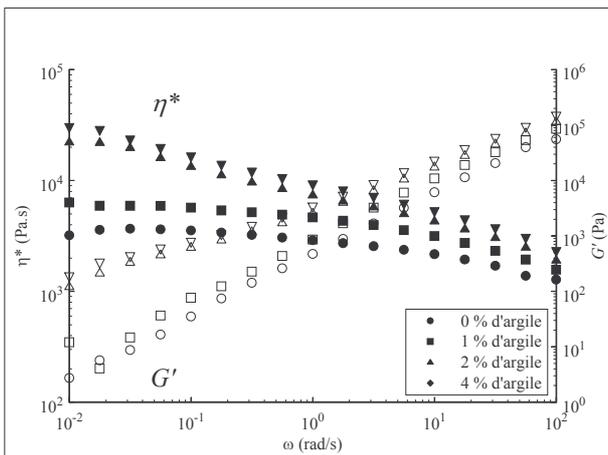


Figure 7. Viscosité complexe η^* et module élastique G' des systèmes PE/PA/C30B 20/80 en fonction de la pulsation ω .

Enfin, il est classique de confronter le comportement viscoélastique linéaire des mélanges de polymères immiscibles à morphologie nodulaire aux prédictions du modèle simplifié de Palierne [10]. La figure 6 présente cette confrontation pour un système binaire PE/PA. En considérant le rayon des inclusions et la fraction de phase dispersée, une valeur de tension interfaciale de 10 mN/m a été obtenue et un temps de relaxation des nodules de polyamide de l'ordre de la seconde a été mis en évidence. Néanmoins, le modèle simplifié de Palierne ne permet pas de déterminer une tension interfaciale équivalente pour les systèmes ternaires étudiés. Ceci est probablement dû

aux propriétés viscoélastiques de l'interface modifiées par la présence d'argile.

4. Conclusion

Les caractéristiques morphologiques et rhéologiques des systèmes ternaires à matrice polyéthylène sont sensibles au mode d'élaboration pour de faibles fractions d'argile ($\approx 1\%$). L'effet de la fraction d'argile est plus marqué sur les caractéristiques des systèmes à matrice polyamide. D'après ces différentes investigations, la localisation de l'argile, dans la phase polyamide, et/ou, à l'interface, selon la matrice du système, semble contrôler le comportement viscoélastique et la stabilité de la morphologie. Néanmoins, des études approfondies sont nécessaires pour caractériser le comportement rhéologique de tels systèmes et pour comprendre l'effet de la structuration des feuillettes d'argile sur les propriétés aux interfaces.

[1] Utracki, L. A. 1990 *Polymer Alloys and Blends*. Hanser Publishers, New York, (1990).

[2] Sinha Ray, S., Okamoto, M. *Progress in Polymer Science* 2003 Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science.*, 28, 1539-1641 (2003).

[3] Zou, H., Zhang, Q., Tan, H., Wang, K., Du, R., Fu, Q. Clay locked phase morphology in the PPS/PA66/clay blends during compounding in an internal mixer. *Polymer*, 47, 6-11 (2005).

[4] Huitric, J., Médéric, P., Moan, M., Jarrin, J. Influence of composition and morphology on rheological properties of polyethylene/polyamide blends. *Polymer*, 20, 4849-4856 (1998).

[5] Aubry, T., Razafinimaro, T., Médéric, P., Rheological Investigation of the Melt State Elastic and Yield Properties of a Polyamide-12 Layered Silicate Nanocomposite, *Journal of Rheology*, 49, 425-440 (2005).

[6] Ville, J., Huitric, J., Médéric, P., Aubry, T. Morphologie et propriétés rhéologiques de mélanges ternaires PE/PA/argile : influence du mode d'élaboration et de la fraction d'argile. *Accepté au CFM'07, Grenoble, France (2007)*.

[7] Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, J.B. Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data. *Journal of Rheology*, 43, 415-434 (1999).

[8] Sook Hong, J., Namkung, H., Hyun Ahn, K., Jong Lee, S., Kim, C. The role of organically modified layered silicate in the breakup and coalescence of droplets in PBT/PE blends. *Polymer*, 47, 3967-3975 (2006).

[9] Yoo et al. Influence of Addition of Organoclays on Morphologies in Nylon6/LLDPE Blends, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, 878-884 (2005).

[10] Palierne, J. F., Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension. *Rheologica Acta*, 29, 204-214 (1990).

Comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO de différents poids moléculaires

Koblan Wilfried Ebagninin, Adel Benchabane et Karim Bekkour

*Institut des Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS) UMR CNRS-ULP 7507
2, rue Boussingault 67000 Strasbourg France*

Résumé : Dans ce travail, l'effet du polyoxyde d'éthylène (PEO) sur le comportement rhéologique des suspensions de bentonite a été étudié. Des mesures granulométriques, zétamétriques et rhéologiques, en régimes permanent et dynamique, ont été effectuées sur une suspension de bentonite de base (5% en masse) et sur des mélanges bentonites-PEO de différents poids moléculaires (4.10^6 , 4.10^5 et 10^5 g/mol) et à différentes concentrations. L'étude rhéologique a révélé une forte augmentation (d'autant plus importante que la concentration et le poids moléculaire du PEO augmentent) de la viscosité, de la contrainte seuil et des propriétés viscoélastiques de la suspension argileuse. L'origine de ce changement de comportement a été discutée sur la base de i) l'étude rhéologique réalisée sur les solutions aqueuses de PEO [1] et, ii) l'étude du potentiel zêta et la granulométrie de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-PEO.

Mots-clé : Rhéologie, bentonite, polyoxyde d'éthylène, PEO, granulométrie, zétamétrie

1. Introduction

L'ajout de polymères à des suspensions argileuses est largement pratiqué dans diverses applications (fluides de forage, peintures, industrie cosmétique, etc.). Par exemple, dans le cas des boues de forage bentonitiques, des polymères sont utilisés comme réducteurs de filtrat, agent stabilisant, émulsifiant et lubrifiant. De ce fait, la connaissance du comportement rhéologique des systèmes bentonite-eau sans ou avec additif (polymère, surfactant, électrolyte) et de la nature des interactions particules argileuses-additifs, est indispensable. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'influence de la nature et de la concentration des additifs, du rapport argile/eau, de la charge des particules d'argile, du pH et de la température sur le comportement rhéologique des mélanges eau-argile-additifs [2, 3].

Des travaux antérieurs menés à l'IMFS ont permis d'établir une synthèse bibliographique sur la microstructure et la caractérisation colloïdale et rhéologique des suspensions de bentonite sans et avec l'ajout de polymère/tensioactifs [4]. Des mesures rhéologiques, granulométriques et de diffraction par rayon X, ont permis d'approfondir la compréhension du caractère rhéologique des mélanges eau-bentonite-polymères anioniques (CMC, SDS, xanthane) et la nature des interactions particule-particule et particule-additif anionique [3, 4]. L'effet de l'ajout simultané d'additifs de natures différentes (anionique et non-ionique) sur le comportement rhéologique du système "eau-bentonite" a également été étudié.

Dans ce travail, nous étudions l'effet de l'addition d'un polymère, le polyoxyde d'éthylène ou PEO de différents poids moléculaires, sur le comportement rhéologique d'une suspension de bentonite. L'étude de la microstructure (avant et après l'ajout de polymère), sur la base des résultats des mesures granulométriques et zétamétriques, permettra d'interpréter le comportement macroscopique des mélanges eau-bentonite-PEO.

2. Matériels et Méthodes

2.1 Matériaux et appareillages

L'argile utilisée est une bentonite commerciale (VWR Prolabo). L'additif est le PEO, un polymère hydrosoluble et non ionique de chaîne linéaire $-[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n$ de différents poids moléculaires : 10^5 , 4.10^5 et 4.10^6 g/mol.

Les propriétés rhéologiques des suspensions ont été mesurées à une température maintenue constante à 20°C à l'aide d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 2000). Les géométries de mesure choisies sont : *i.* plan-cône (6cm, 2°) pour la suspension de bentonite et les mélanges bentonite-PEO de faible poids moléculaires (10^5 g/mol) et, *ii.* plan-plan (6cm), pour les mélanges de poids moléculaires élevés. Afin d'éviter l'évaporation de l'échantillon au cours des manipulations, le dispositif de mesure a été placé dans une ambiance saturée en vapeur d'eau.

Les mesures granulométriques ont été effectuées à l'aide d'un granulomètre (Malvern Mastersizer 2000) pouvant mesurer des diamètres de particules compris entre 0,02 et 2000 μm . Afin d'éviter la destruction des particules

argiles-polymères lors des mesures granulométriques, nous avons travaillé dans un milieu non ultrasonique avec une vitesse de pompe de 2000 tr/min et une vitesse d'agitation assez lente de 300 tr/min. L'indice de réfraction de l'eau a été fixé à 1,33 et celui de l'argile à 1,55. Les tests zétamétriques ont été réalisés avec le zétamètre ZetasizerNanoZS de Malvern.

2.2 Mode préparatoire

Pour étudier l'influence de l'ajout de PEO sur la rhéologie du système bentonite-eau, une suspension de bentonite (sans additif) et des mélanges eau-bentonite-PEO de différents poids moléculaires et à différentes concentrations ont été préparés.

Le mode préparatoire des suspensions à base d'argile a été établi dans des études antérieures pour obtenir des résultats reproductibles [4, 5] : une suspension de bentonite sans additif (suspensions de base) est préparée par dispersion de la poudre de bentonite (à 5%) dans de l'eau déminéralisée. L'homogénéisation est obtenue par agitation magnétique en continu pendant 4 heures, puis la suspension est laissée au repos pendant 24 heures pour obtenir un bon gonflement de l'argile. La préparation des mélanges eau-bentonite-polymères consiste à ajouter progressivement le PEO, à la concentration voulue, dans la suspension de bentonite de base. Le mélange est agité par la suite en continu pendant 24 heures à l'aide d'un agitateur magnétique, puis 1 heure quotidiennement pendant 7 à 10 jours. Avant d'effectuer les mesures (rhéologiques, granulométriques et zétamétriques), chaque suspension est soumise à une agitation magnétique pendant une heure. Pour obtenir une meilleure homogénéisation des mélanges, sous la géométrie de mesure, tous les fluides étudiés ont été systématiquement soumis aux mêmes conditions avant le test (application d'un précisaillement de 10 s^{-1} durant 2 minutes, suivi d'un repos de 2 minutes).

Par ailleurs, une étude bibliographique a montré que le pH d'une suspension argileuse est un paramètre déterminant de la charge électrique sur les surfaces des particules et, par conséquent, de sa structure interne et de son comportement macroscopique [4]. De ce fait, nous avons contrôlé systématiquement le pH de nos suspensions (entre 9,3 et 10,5). Dans ce cas précis, les faces et les bords des particules argileuses sont chargés négativement, ce qui donne une première indication sur la microstructure de nos suspensions [4, 6].

3. Caractérisation rhéologique

3.1 Essais en écoulement

Les figures 1.a, 1.b et 1.c montrent les courbes d'écoulement de la suspension de bentonite de base et des mélanges bentonite-PEO (10^5 , 4.10^5 et 4.10^6 g/mol). Tous

les rhéogrammes ont été obtenus en suivant la même rampe montante de contrainte ($0,033 \text{ Pa/s}$). Les figures 1 montrent les résultats obtenus pour les 3 poids moléculaires de PEO utilisés.

On observe que pour les poids moléculaires de 4.10^5 et 4.10^6 g/mol , l'ajout de PEO, même à de faibles concentrations, change considérablement le comportement rhéologique de la suspension de base (figures 1.b et 1.c). Par contre, l'ajout de PEO à 10^5 g/mol n'entraîne pas d'augmentation de viscosité sur la majeure partie de la gamme de vitesses de cisaillement ($\dot{\gamma} > 5 \text{ s}^{-1}$) (figure 1.a). En outre, on note l'existence d'une contrainte seuil pour tous les mélanges "bentonite-PEO", ce qui montre que la nature structurale de la suspension de base est modifiée après l'ajout de polymère (figures 1).

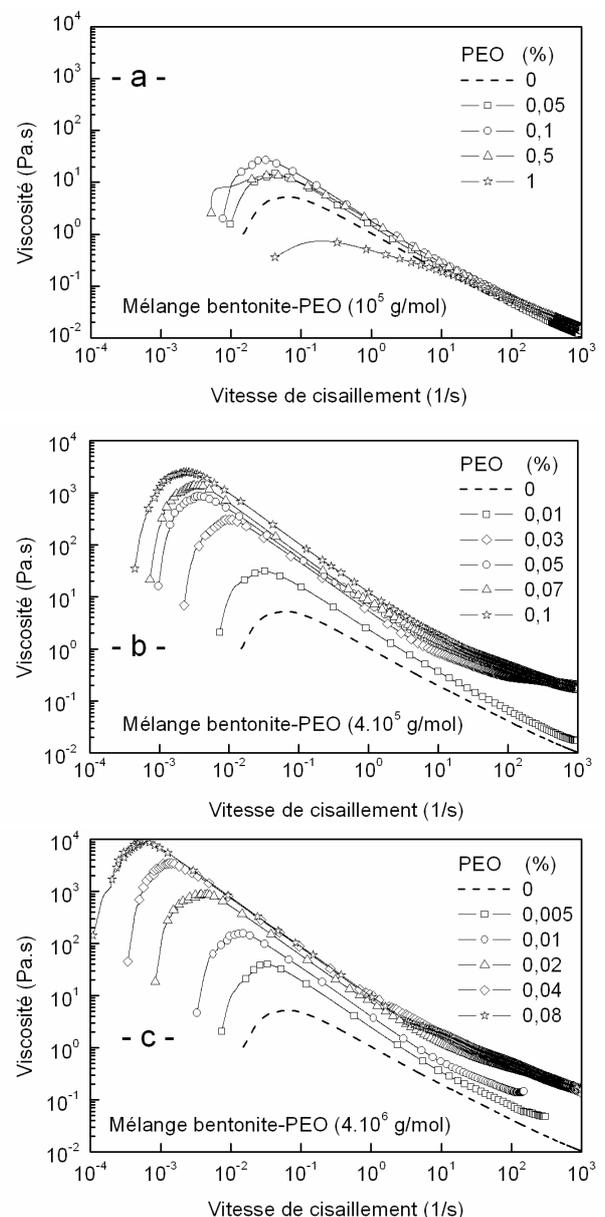


Fig.1 : Rhéogrammes de la suspension de base et des mélanges bentonite-PEO de différents poids moléculaires (10^5 , 4.10^5 et 4.10^6 g/mol), à différentes concentrations.

Pour mieux comprendre la structure responsable des comportements rhéologiques et caractériser l'état des interactions argile-PEO, il est indispensable d'effectuer des mesures non destructives à faibles contraintes de cisaillement. Pour cela, des essais en oscillation ont été effectués sur la bentonite de base et les mélanges bentonite-PEO étudiés.

3.2 Essais viscoélastiques

Pour effectuer les essais dynamiques, une contrainte de 0,018 Pa a été appliquée pour la bentonite de base alors que pour tous les mélanges, les contraintes appliquées avaient des valeurs comprises entre 0,018 et 3 Pa. Des essais préliminaires ont permis de s'assurer que ces contraintes étaient dans la limite du domaine de viscoélasticité linéaire. Les mesures ont été effectuées dans une gamme de fréquences allant de 10^{-2} à 10 Hz.

A titre d'illustration des résultats obtenus, la figure 2 montre la variation des modules élastique G' et visqueux G'' en fonction de la fréquence pour la suspension de base et les mélanges bentonite-PEO (0,05%) de différents poids moléculaires. Plusieurs observations peuvent être faites : a) pour les trois poids moléculaires, le module élastique G' est supérieur au module visqueux G'' , ce qui indique une prépondérance du caractère élastique sur le caractère visqueux dans les mélanges, b) pour les poids moléculaires de 4.10^5 et 4.10^6 g/mol, les deux modules G' et G'' augmentent lorsque l'on ajoute le polymère à la suspension de base, c), pour le PEO de plus faible poids moléculaire (10^5 g/mol), il n'y a pas de variation des modules par rapport à la suspension de base. Cela est le signe qu'à ce poids moléculaire et à cette concentration (0,05%), le polymère n'affecte pas la microstructure de la suspension argileuse et d), pour les trois poids moléculaires, le module élastique G' est indépendant de la fréquence, ce qui est significatif d'un comportement de type gel : le polymère, de poids moléculaire élevé, provoque de fortes interactions entre les particules argileuses.

Pour une meilleure lisibilité, les résultats sont représentés à des fréquences choisies : 0,01 et 1 Hz. Les figures 3a et

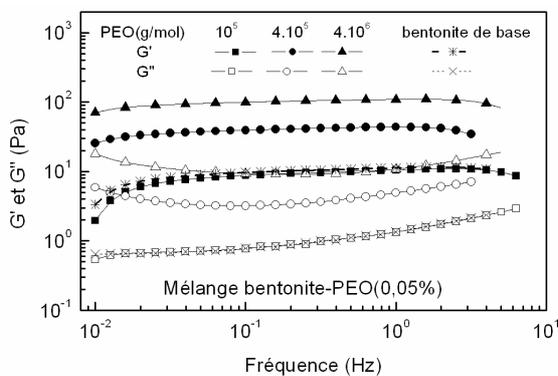


Fig. 2 : Modules de conservation et de perte de la bentonite de base et du mélange bentonite-PEO (0,05%) à différents poids moléculaires.

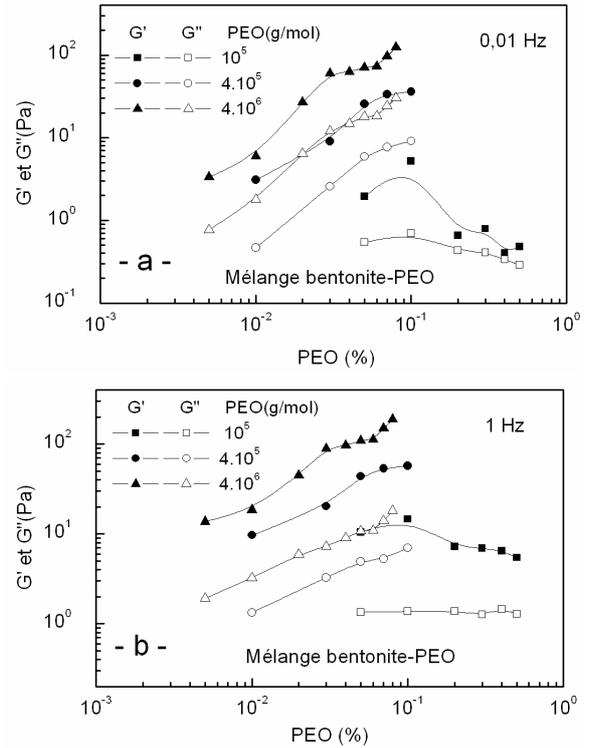


Fig. 3 : Modules de conservation G' et de perte G'' des mélanges bentonite-PEO en fonction de la concentration en PEO, pour différents poids moléculaires.

3b montrent la variation des modules G' et G'' des mélanges bentonite-PEO de différents poids moléculaires en fonction de la concentration. On observe que, pour les mélanges bentonite-PEO à 4.10^5 et 4.10^6 g/mol, G' et G'' augmentent avec la concentration de polymère pour les deux fréquences représentées. L'allure des courbes est quasi-identique, notamment pour les concentrations de polymère supérieures à une valeur d'environ 0,02%. Pour ces concentrations, G' et G'' ne varient pas avec la fréquence, confirmant ainsi les résultats représentés sur la figure 2. Pour les mélanges bentonite-PEO de plus faible poids moléculaire (10^5 g/mol), on observe un module visqueux G'' qui ne varie pas avec la concentration en polymère. Ceci confirme les résultats établis en écoulement (voir figure 1a).

A partir des essais d'écoulement (figures 1) et dynamiques (figures 2 et 3), on peut conclure que la viscosité, la contrainte seuil et les propriétés viscoélastiques des mélanges bentonite-PEO augmentent avec le poids moléculaire et la concentration du polymère. Ce changement de comportement rhéologique est dû principalement au renforcement des liaisons entre les particules de bentonite lorsque la concentration et/ou le poids moléculaire du polymère augmente(nt). Pour approfondir ces interprétations, une étude granulométrique a été entreprise.

4. Mesures granulométriques

La figure 4 représente la distribution granulométrique des particules de la suspension de bentonite de base et des

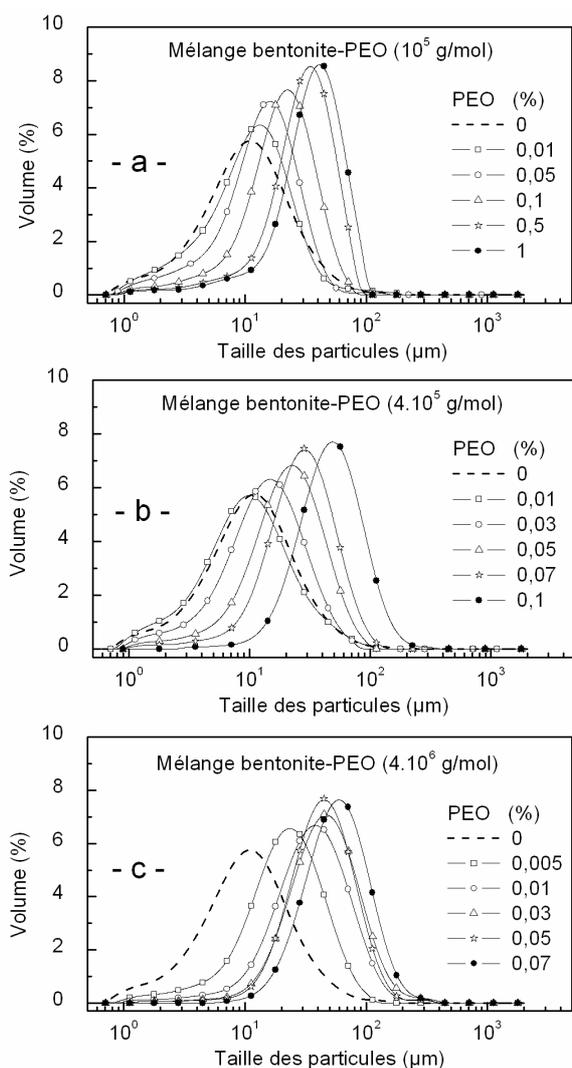


Fig. 4 : Distribution des tailles des particules de la suspension de base et des mélanges bentonite-PEO (10^5 , 4.10^5 et 4.10^6 g/mol) à différentes concentrations.

mélanges bentonite-PEO (10^5 , 4.10^5 et 4.10^6 g/mol) à différentes concentrations. De façon générale, on remarque que l'ajout du PEO à la suspension de base provoque l'apparition d'une nouvelle gamme de particules de tailles supérieures à celles de la suspension de base. La taille des particules augmente avec la concentration et le poids moléculaire du PEO.

Dans un système "eau-argile-polymère", les polymères s'adsorbent sur les particules argileuses par des interactions de types : Van Der Waals, électrostatiques, hydrophobes ou liaisons hydrogène. Cela conduit soit à un système stérique stable, soit à une floculation [4, 5]. Dans le cas de macromolécules neutres, comme le PEO, la fixation à la surface argileuse serait majoritairement due à la création de liaisons hydrogène. D'autres liaisons de type Van der Waals sont également envisagées [2]. Dans ce cas, les molécules de polymère peuvent s'adsorber simultanément sur deux ou plusieurs surfaces de particules. Ce phénomène s'accroît avec la concentration et, surtout, avec le poids moléculaire où la

longueur des chaînes de polymère permettent l'adsorption sur plus d'une particule. Cela forme ce que l'on appelle une floculation par pont de polymère, causant une augmentation des propriétés rhéologiques du système colloïdal [2]. Ceci explique l'augmentation de la taille des particules (figure 4) et la forte résistance au cisaillement observée sur les tests rhéologiques (figures 1, 2 et 3), notamment pour les poids moléculaires les plus élevés. Par ailleurs, les mesures zétamétriques sur ces suspensions ont montré que, même si le système devient consistant après l'ajout du polymère, le mélange bentonite-PEO ne perd pas sa stabilité et le potentiel zêta reste dans la fourchette de -45 à 40 mV.

5. Conclusion

Nous avons étudié l'effet de l'addition du polyoxyde d'éthylène (PEO), de différents poids moléculaires, sur les propriétés rhéologiques d'une suspension de bentonite de base (5%). Ce travail a été précédé par l'étude de la solution aqueuse de PEO [1].

Dans la présente étude, des mesures rhéologiques, zétamétriques et granulométriques ont été effectuées sur une suspension de bentonite de base (5% en masse) et sur des mélanges bentonites-PEO (de différents poids moléculaires, de 4.10^6 , 4.10^5 et 10^5 g/mol) à différentes concentrations. Il a été montré que l'ajout de PEO à la suspension de base n'affecte pas sa stabilité mais permet de doper ses propriétés rhéologiques. Ce changement de comportement, mis en évidence par un protocole de mesure granulométrique adéquat, a été attribué à la formation d'une structure en réseau de ponts de polymère entre les particules d'argile.

6. References

- [1] Ebagninin, K. W., Benchabane, A. et Bekkour, K. Rhéologie des solutions de polyoxyde d'éthylène (PEO) à différents poids moléculaires. *42ème Colloque du GFR*, Clermont-Ferrand, 10-12 octobre, (2007).
- [2] Luckham, P. F. et Rossi, S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, 43-92 (1999).
- [3] Benchabane, A. et Bekkour, K. Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions. *Rheol. Acta*, 45, 425-434 (2006).
- [4] Benchabane, A. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères. Thèse de doctorat de l'ULP Strasbourg I, pp.169 (2006).
- [5] Ebagninin, K. W., Benchabane, A. et Bekkour, K. L'empreinte "pont de polymère" sur le comportement rhéologique des mélanges bentonite-PEO. *41ème Colloque du GFR*, Cherbourg, 18-20 octobre, 271-274 (2006).
- [6] Durán, J. D. G., Ramos-Tejada, M. M., Arroyo, F. J. et Gonzalez-Caballero, F. Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions. *J. Colloid Interface Sci.*, 229, 107-117 (2000).

Structure et propriétés rhéologiques de mélanges de polymères associatifs

F. Renou, T. Nicolai et L. Benyahia

P.C.I (Polymères, Colloïdes, Interfaces) UMR 6120 CNRS Université du Maine

Résumé : Nous présentons une étude rhéologique et structurale de mélanges de micelles constituées par des polymères amphiphiles. Le but est de comprendre l'effet de la masse molaire sur l'organisation des micelles et les propriétés mécaniques qui en découlent. Pour cela, nous avons mélangé deux populations différentes dans des proportions variées. Les résultats montrent que la viscosité du mélange présente un minimum en fonction de la composition ce qui sous-entend une organisation particulière des micelles. Par ailleurs la diffusion de lumière met en évidence l'existence de micelles mixtes. Ceci génère un effet très singulier : on mélange deux solides, on obtient un liquide !

Mots-clé : Rhéologie, polymères associatifs, micelle, transition liquide/solide

Introduction :

Les polymères associatifs hydrosolubles sont des copolymères amphiphiles, constitués d'un squelette hydrophile et de blocs hydrophobes situés aux extrémités ou sur le corps de la chaîne principale. Ces sites hydrophobes sont capables de donner naissance à des jonctions réversibles qui peuvent induire une structuration à l'échelle mésoscopique. En milieu aqueux, ces matériaux possèdent des propriétés épaississantes remarquables et sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les peintures, les vernis, les colles, la cosmétologie mais aussi dans l'agroalimentaire.

Le système étudié est un polymère associatif hydrosoluble à base de poly(oxide d'éthylène) (POE) modifié chimiquement à une extrémité par un greffon alkylé (octadécyle). Au-delà de la concentration d'association critique (CAC), les copolymères à bloc se réorganisent sous forme de micelles sphériques. Comme le montre la figure 1, à forte concentration, ces systèmes forment un gel par empilement compact des micelles et un réseau cristallin cubique centré est ainsi créé(1).

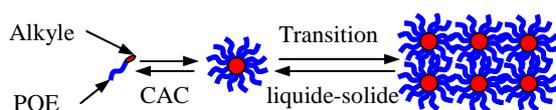


Figure 1 : Evolution de la structure de POE fonctionnalisés avec la concentration

Ce travail aborde essentiellement la transition liquide-solide ainsi que la "perturbation" liée à la polydispersité des micelles en présence. Cette polydispersité est assurée par l'incorporation de micelles de tailles significativement différentes dans des proportions étendues. En effet dans cette étude nous nous intéressons au mélange binaire de polymères associatifs dont la longueur du groupe hydrophobe est identique mais où la chaîne hydrophile est significativement différente. Ces deux systèmes pris séparément forment des micelles de taille et de nombre d'agrégation (nombre de d'unimère par micelle) différents dont les propriétés mécaniques ainsi que la transition liquide/solide sont distinctes. Le but de cette étude est de déterminer la structure du système ainsi formé, c'est-à-dire, s'il s'agit d'un système binaire où co-existent deux populations distinctes de micelles ou si la formation de micelles mixtes (avec des bras de taille différente). Pour cela la diffusion statique et dynamique de la lumière ont été employées. Nous nous intéresserons également aux propriétés thermomécaniques du système via des mesures rhéologiques.

Dans un premier temps, il est nécessaire de caractériser d'une manière complète les deux systèmes de base indépendamment (que nous nommerons grandes et petites micelles). Pour cela nous avons étudié leur transition liquide/solide en fonction de la concentration et de la température(2). Nous avons observé des comportements similaires entre les deux systèmes, c'est-à-dire, plus la concentration en micelle est importante plus la température de transition est élevée jusqu'à atteindre

une valeur constante. D'un autre côté les valeurs absolues sont différentes et sont propres à chacun des systèmes en présence (voir figure 2).

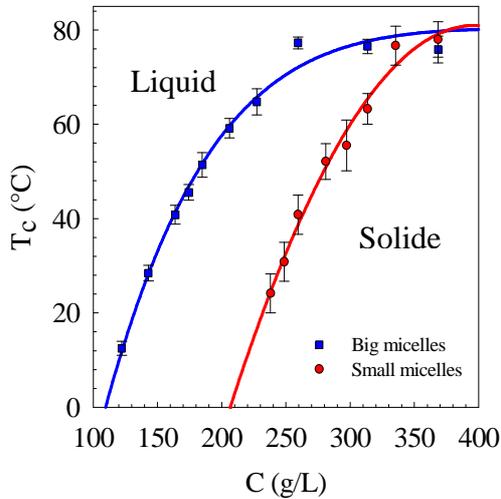


Figure 2 : diagramme d'état pour les deux systèmes purs

Une fois les deux systèmes de base caractérisés, l'étude des mélanges peut être abordée. Pour cela, nous avons effectué des mélanges contenant différentes proportions de chaque système de base allant d'un système contenant de 0 à 100% de chaque espèce où F , la fraction de petite micelle, est définie comme le décrit l'équation 1.

$$F = \frac{m_p}{m_p + m_G} \quad (\text{équation 1})$$

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques en écoulement ainsi qu'en dynamique de ces mélanges en fonction de la concentration, de la température et de F . Pour cela des balayages en températures à contrainte constante (dans le domaine linéaire) à différente concentration nous a permis de mettre en évidence que la viscosité des mélanges ne suivait pas une évolution linéaire de la viscosité des grandes micelles vers celle des petites mais passait par un minimum lorsque l'on faisait varier la composition. Ce minimum semble se décaler vers les hautes valeurs de F lorsque la concentration diminue jusqu'à disparaître pour suivre une évolution de type loi de mélange, voir figure 3.

$T=20^\circ\text{C}$

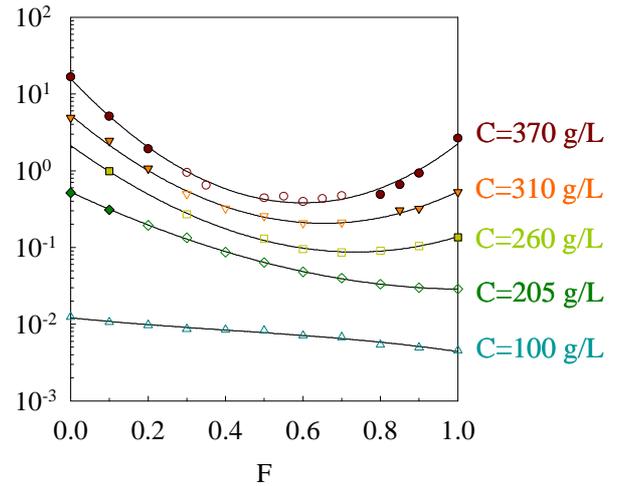


Figure 3 : Evolution de la viscosité en fonction de la fraction de petite micelle à différentes concentrations

De la même manière ces mesures de viscosité nous ont permis de déterminer le diagramme d'état liquide/solide du mélange en fonction de sa composition pour une concentration totale donnée. L'ajout d'une faible quantité de petites micelles dans un système contenant des grandes micelles diminue de manière significative la température de transition des grandes micelles. Le même effet est observé pour l'ajout de grandes micelles dans les petites, cet effet étant encore plus prononcé. Pour les mélanges dont la composition est comprise entre 40 et 75% de petites micelles, le système reste liquide quelque soit la concentration et la température (voir figure 4). En d'autres termes, cette observation signifie qu'il est possible d'obtenir un liquide en mélangeant deux solides.

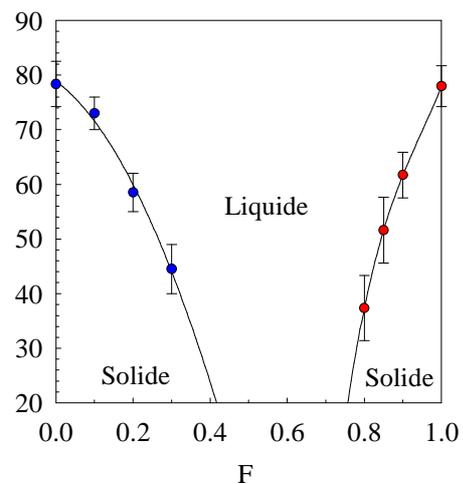


Figure 4 : Diagramme d'état du mélange de grandes et de petites micelles en fonction de F pour une concentration totale de 370 g/L.

Une fois cette observation faite, il est indispensable de déterminer l'origine de ce phénomène. Pour cela nous nous sommes intéressés à la structure du système. Le système peut-être constitué d'un mélange de deux populations de micelles ou de micelles mixtes. Nous avons donc envisagé des mesures de diffusion statique et dynamique de la lumière. La diffusion statique de la lumière montre que les micelles présentes dans les mélanges ainsi que les grandes et les petites micelles avaient la même masse molaire. D'un autre côté la diffusion dynamique a mis en évidence une différence de taille entre les deux systèmes purs. Les petites micelles ont un rayon hydrodynamique inférieur aux grandes, elles sont par conséquent plus denses. Quant aux mélanges, le rayon hydrodynamique varie entre celui des grandes et des petites micelles mais ne suit pas la théorie pour un mélange de deux populations, qui évolue linéairement avec la composition (voir figure 5)

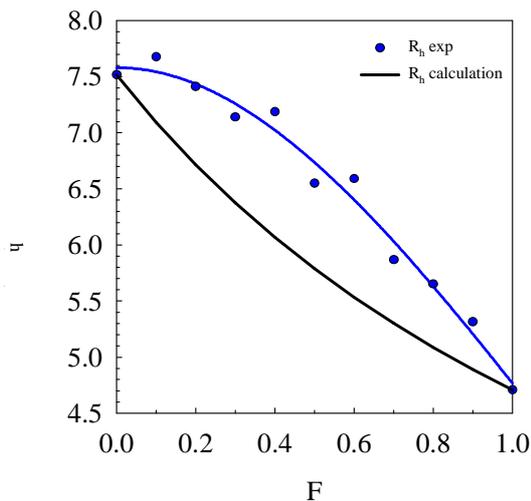


Figure 5 : Evolution du rayon hydrodynamique des mélanges de grandes et de petites micelles en fonction de F

Conclusion :

Cette observation signifie que nous sommes en présence d'un système primaire constitué de micelles mixtes possédant des courts et des longs bras, comme l'on observé d'autres auteurs sur des systèmes similaires(3), cette tendance semble également être mise en évidence d'un point de vue théorique(4). C'est donc la formation de micelles mixtes qui est à l'origine des propriétés rhéologiques particulières que nous avons observée précédemment.

1. Nicolai T, Laflèche F, Gibaud A. 2004. *Macromolecules* 37: 8066-71
2. Renou F, Nicolai T, Benyahia L. 2007. *Macromolecules* 40: 4626-34
3. Yamazaki R, Iizuka K, Hiraoka K, Nose T. 2005. *Macromol. Chem. Phys.* 206: 439-47
4. Sens P, Marques CM, Joanny JF. 1996. *Macromolecules* 29: 4880-90

Détermination expérimentale des paramètres de modèles d'expansion de mousses de polyuréthane

R. BOUAYAD^{1,2}, J. BIKARD² et J-F. AGASSANT²

¹ Faurecia sièges d'Automobile S.A. ZI Brières les Scellés 91152 Etampes Cedex

² UMR CNRS 7635 CEMEF/ Ecole des Mines de Paris, B.P. 207, 06 904 Sophia Antipolis Cedex
rabea.bouayad@ensmp.fr, jerome.bikard@ensmp.fr et Jean-Francois.Agassant@ensmp.fr

Résumé : La qualité de la structure d'une mousse de polyuréthane dépend essentiellement de deux principales réactions chimiques se déroulant au cours du procédé de fabrication : la première crée du CO₂ qui provoque l'expansion de la matrice liquide et la seconde conduit à sa polymérisation. Sur la base de modèles développés au CEMEF décrivant l'expansion d'une mousse de polymère tenant compte de ces deux réactions chimiques, les simulations numériques ont permis l'amélioration de la description du processus. Afin de mieux identifier les paramètres de ces modèles et de constituer une base de données pour leur validation, des expériences ont été réalisées. Les transformations structurales du polyuréthane lors du procédé de fabrication de la mousse s'accompagnent d'une évolution des propriétés rhéologiques, d'où l'utilisation d'un rhéomètre plan-plan. L'évolution des modules élastique et visqueux est corrélée aux cinétiques des deux réactions chimiques (ces évolutions montrent clairement l'évolution du comportement viscoélastique du mélange polymère/gaz et l'existence d'un point de gel).

Mot-clé : mousse, systèmes réactifs, polyuréthane, cinétique, rhéologie, modélisation, injection.

1. Introduction

L'étude des phénomènes physiques intervenant lors de la mise en oeuvre des thermodurcissables se base sur des caractérisations cinétique et rhéologique du matériau. La caractérisation rhéologique des systèmes réactifs permet un suivi in situ des grandeurs viscoélastiques qui sont reliées à l'état d'avancement des réactions.

Parmi ces matériaux thermodurcissables, les mousses polyuréthanes (PU), sont formulées à partir de différents composants chimiques liquides au caractère plutôt newtonien: polyols, polyisocyanates, catalyseurs, surfactants silicone, agents d'expansion. Lors de la fabrication, toutes les réactions chimiques s'effectuent majoritairement sur une échelle de temps de l'ordre de quelques minutes et à température initiale ambiante. L'aptitude à réagir des polyisocyanates pour donner les polyuréthanes, ainsi que la diversité des matières premières permettent une très large gamme d'applications, qui s'accompagne d'une grande variété de duretés et de masses volumiques [1, 2]. La synthèse de ces mousses PU est en général décrite comme résultant de deux réactions principales : la réaction de polymérisation et une réaction de dégazage (créant du CO₂) qui conduit à l'expansion des mousses. Ces deux phénomènes principaux modifient les propriétés intrinsèques du mélange polymère/gaz, et jouent un rôle déterminant lors de la mise en oeuvre. Le problème de la caractérisation rhéologique des

matériaux très réactifs reste un sujet ouvert, et les interprétations des résultats sont souvent délicates.

Dans ce travail, une formulation mousses PU (développée dans les laboratoires de Faurecia) destinée à l'injection a été rendue moins réactive afin de permettre l'étude des deux phénomènes (dégazage et polymérisation) sur des rhéomètres plan-plan, leur quantification et interprétation. Il s'agit, de définir des modèles rhéologiques adaptés aux calculs d'écoulement de systèmes réactifs et de mettre au point une stratégie de caractérisation permettant d'accéder aux paramètres du modèle décrivant l'expansion d'une mousse développé au CEMEF [3,4].

2. Protocole expérimental

Nous avons mesuré l'évolution des modules élastiques et visqueux à différentes températures. Ces mesures ont été réalisées sur deux rhéomètres rotatifs à contrainte imposée (Stresstech) et à déformation imposée (RMS 800) en géométrie plan-plan. La fréquence de sollicitation est de 2 Hz, l'entrefer est de 1,8 mm et une contrainte imposée de 400 Pa pour le Stresstech et une déformation imposée de 30% pour le RMS 800. Ces valeurs assurent la stabilité de la réponse obtenue (essais préliminaires).

Afin d'obtenir des mesures cohérentes, le protocole de mise en place de l'échantillon doit être strict. L'échantillon se présente sous la forme de deux liquides, les deux produits sont mélangés à l'aide

d'une seringue et injectés au centre du plateau fixe (le temps de mélange et d'injection est inférieur à 10s). L'introduction et la mise en place de l'échantillon est donc l'étape la plus importante car la stabilisation sera d'autant plus courte que cette étape sera rapide. D'où la nécessité de faire une étude de reproductibilité sur l'échantillon finale et sur les réponses rhéologiques.

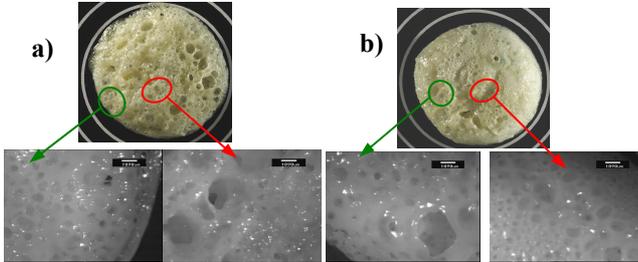


Figure 1. Micrographies obtenues au microscope optique pour différents endroits de deux échantillons a et b.

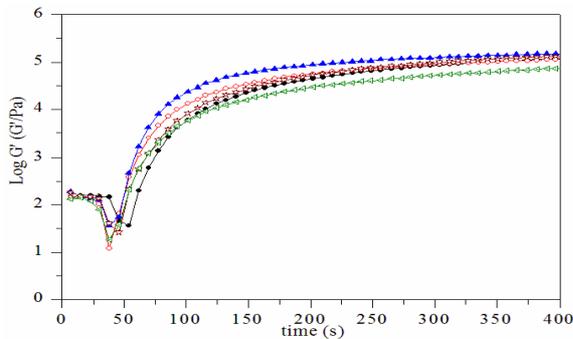


Figure 3. Evolution du module élastique au court du temps à 70°C : Reproductibilités.

Les observations par microscope optique de la morphologie de deux échantillons de mousse, injectés à l'aide d'une seringue, montrent une hétérogénéité dans microstructure des cellules d'un échantillon à un autre (figure 1). En revanche, le rayon final est presque identique (environ 36 mm), l'épaisseur d'environ 5 mm et on retrouve deux bulles dans l'épaisseur des échantillons. On a donc une bonne reproductibilité dans le protocole d'introduction et la mise en place de l'échantillon. En effet, La figure 2 montre le module élastique G' pour cinq mesures identiques faites sur le Stresstech. La comparaison des enregistrements obtenus pour les cinq mesures montre une petite différence, d'environ 8 % au début, et environ 5% pour les valeurs stationnaires. On peut observer que les résultats présentent une très bonne reproductibilité.

3. Résultats et discussion

3.1. Stresstech

L'évolution des modules avec le temps obtenue pour différentes températures, suivant les conditions précédentes, peut être divisée en quatre intervalles :

- $t < t_{i \text{ gaz}}$: phase d'induction de la réaction de dégazage,
- $t_{i \text{ gaz}} < t < t_{\text{gaz}}$: phase de création du gaz,
- $t_{\text{gaz}} < t < t_{\text{gel}}$: phase de polymérisation,
- $t > t_{\text{gel}}$: phase de consolidation.

Le module visqueux (G'') présente une allure singulière. Il est quasiment identique au module élastique pour les temps courts et supérieur entre le premier croisement des deux modules (qu'on définit comme le temps d'induction de la réaction de dégazage $t_{i \text{ gaz}}$, (matériau fluide)) et le second point de croisement (défini comme le temps de gel t_{gel} [5,6]), puis inférieur pour des temps longs (matériau élastique) (Figure 4).

La diminution du module élastique apparaît juste après le premier croisement des modules ($t_{i \text{ gaz}}$), ce phénomène est dû à la fluidification sous l'action du dégazage. Le module G' passe par un minimum qu'on définit comme le temps caractéristique de la réaction de dégazage t_{gaz} (temps après lequel deux phénomènes concomitants apparaissent : l'élasticité des parois intercellulaires devient plus importante du fait de la tension de surface et de la polymérisation). Après le point caractéristique de la réaction de dégazage, il y a une augmentation des deux modules G' et G'' , puis un deuxième croisement (point gel). Les deux modules atteignent un maximum d'autant plus élevé que la température est faible, vers 200 secondes.

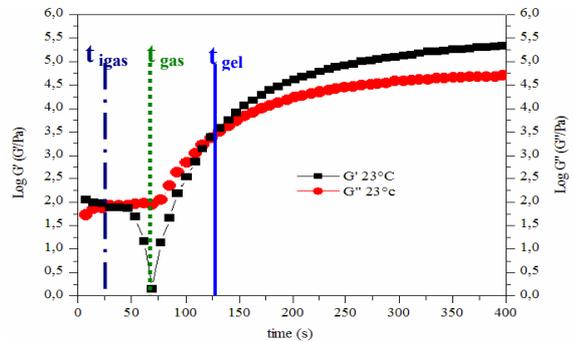


Figure 4. Evolution des modules au court du temps à 23°C.

L'effet de la température sur la vitesse des différentes réactions peut être décrit par une loi d'Arrhénius :

$$k = k(T_0) \cdot \exp \left(\frac{-E_x}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right) \quad (1)$$

$k(T_0)$ la vitesse de réaction mesurée à la température ambiante ($T_0 = 23^\circ\text{C}$), E_x l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

Les temps caractéristiques des réactions t_x peuvent être exprimés comme l'inverse des vitesses des réactions :

$$\ln t_x = -\ln t_x(T_0) + \frac{E_x}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (2)$$

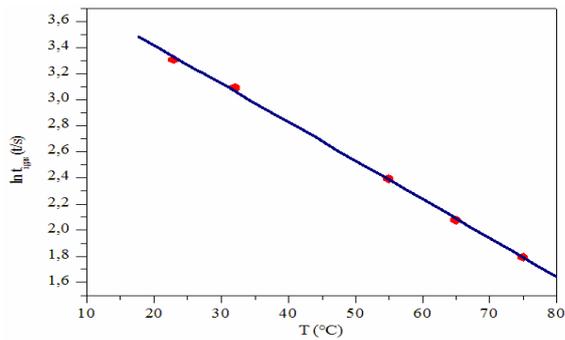


Figure 5. Evolution de $\ln(t_{i_{\text{gaz}}})$ en fonction de la température.

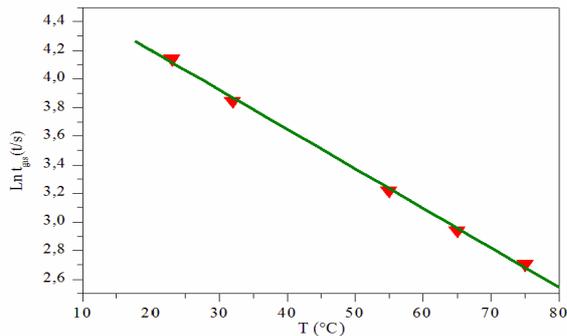


Figure 6. Evolution de $\ln(t_{\text{gaz}})$ en fonction de la température.

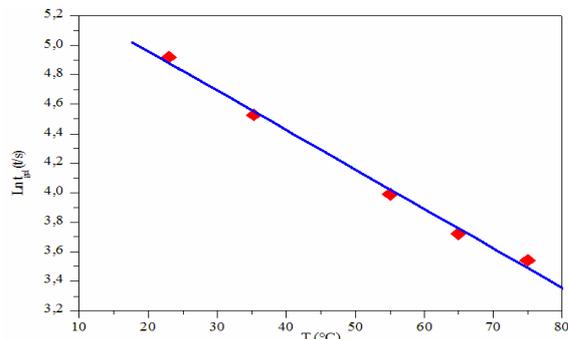


Figure 7. Evolution de $\ln(t_{\text{gel}})$ en fonction de la température.

Ces temps caractéristiques sont d'autant plus petits que la température est élevée. Ainsi par détermination des t_x à différentes températures, on pourra avoir accès aux énergies d'activation du processus de dégazage et de polymérisation. Les figures 5, 6 et 7 présentent $\ln(t_x)$ en fonction de la température T . Dans les trois cas, un couplage de type Arrhenius a été mis en évidence. Les énergies d'activation des processus de dégazage et de polymérisation sont présentées dans le tableau 1. L'ordre de grandeur des énergies d'activation E_x apparentes associées aux temps caractéristiques est presque identique ($\approx 25 \text{ K J/ mole}$).

3.2. RMS 800

Les mesures rhéologiques effectuées sur le Stresstech nous ont permis de déterminer les deux

temps caractéristiques de la réaction de dégazage ainsi qu'un des temps caractéristiques de la réaction de polymérisation. Pour compléter ces mesures, nous avons effectué d'autres essais sur le rhéomètre rotatif à déformation imposée (RMS 800), qui va nous permettre d'obtenir le temps d'induction de la réaction de polymérisation. Nous choisissons ce rhéomètre pour nous affranchir du problème des grandes déformations au début de cisaillement dans le Stresstech. Les courbes obtenues aux différentes températures ont toutes la même allure, par rapport à celles obtenues sur le Stresstech (figure 8). On retrouve quatre phases d'évolution des modules élastique et visqueux : la phase de création du gaz ($t < t_{\text{gaz}}$), la phase d'induction de la réaction de polymérisation ($t_{\text{gaz}} < t < t_{\text{ip}}$), la phase de polymérisation ($t_{\text{ip}} < t < t_{\text{gel}}$) et la phase de consolidation ($t > t_{\text{gel}}$).

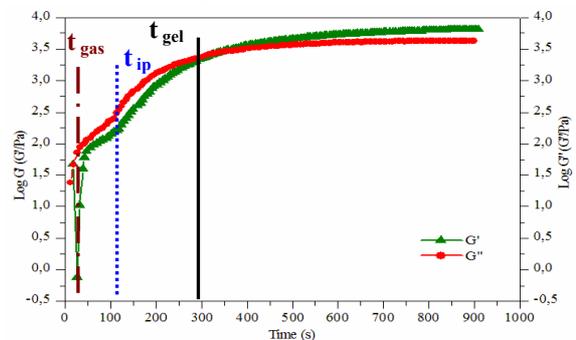


Figure 8. Evolution des modules au court du temps à 23°C .

La comparaison entre les mesures faites en Stresstech et celles faites en RMS 800 nous permet de proposer un découplage des deux réactions (figure 9). On retrouve le cas des mousses aqueuses (pas de polymérisation). Le module élastique G' diminue sous l'action du dégazage, puis augmente sous l'effet de la tension de surface et diminue ensuite si le gaz diffuse complètement.

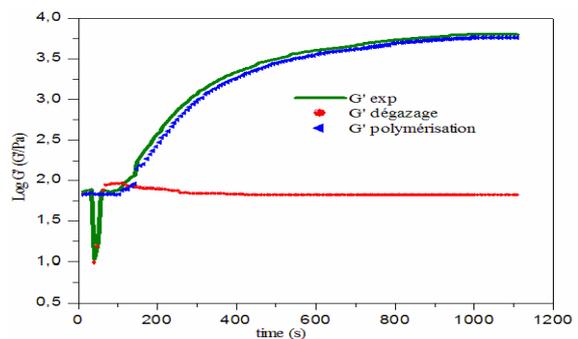


Figure 9. Evolution des modules élastique pour les principales réactions.

En normalisant la courbe du module élastique donnée en figure 8 et pour différentes températures, nous définissons le critère qui est assimilé à la conversion en polymérisation (figure 10) suivant l'équation proposée par Coran [7] :

$$\beta = \frac{G'_t - G'_i}{G'_\infty - G'_i} \quad (3)$$

Cette approche permet de prédire physiquement la conversion et son évolution en fonction du temps, ainsi que l'effet de la température sur l'avancée de la réaction de polymérisation, qui peut être décrit par une loi d'Arrhénius (Eq. 3). En déterminant les temps d'induction t_{ip} à différentes températures (figure 11), on pourra avoir accès à l'énergie d'activation du processus de polymérisation (Tableau 1).

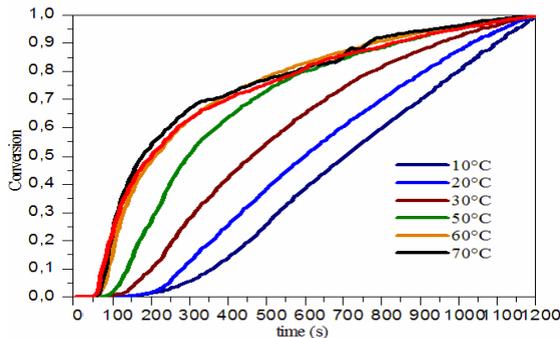


Figure 10. Evolution de la conversion en fonction du temps en mode isotherme.

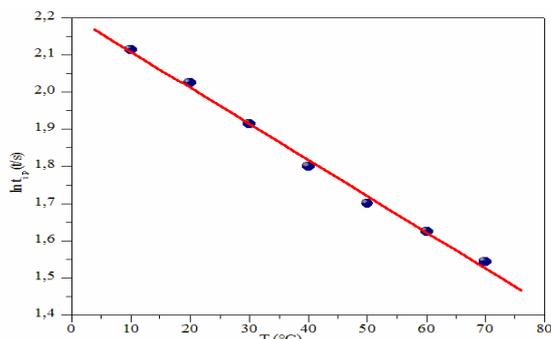


Figure 11. Evolution de $\ln(t_{ip})$ en fonction de la température.

t_x	$t_{i\text{ gaz}}$	t_{gaz}	t_{ip}	t_{gel}
t_{0x} (s)	34	69	106	136
E_x (KJ mol ⁻¹)	25	24	8	27

Tableau 1. Paramètres de la loi d'Arrhénius pour les temps caractéristiques.

4. Conclusion

L'étude des formulations à base de polyol et d'isocyanate est souvent complexe. Pour cela, on choisit de travailler avec des formulations avec retardateurs, et à des température constantes plus ou moins élevées, et on a identifié la dépendance des temps caractéristiques avec la température, en adoptant une loi de type Arrhénius pour les temps caractéristiques et un comportement caractéristique de type loi de puissance au point de gel. On observe en particulier le « découplage temporel » des deux

cinétiques (figure 12) et la possibilité de jouer sur la température pour contrôler ce découplage temporel. En revanche, ces expériences ne donnent pas accès aux constantes des réactions, au couplage thermomécanique et à l'évolution de l'expansion de la mousse. Quelques essais préliminaires ont été effectués pour surmonter ces limitations, d'une part, des essais d'expansion dans un moule cylindrique équipé (RhéoFoam, développé au CEMEF), afin de déterminer la cinétique d'expansion, par la corrélation de la pression dans le moule à la température. D'autre part, des essais de DSC, pour avoir plus de précision sur $\alpha(T, t)$ et $\beta(T, t)$ et pour valider les temps de caractéristiques des réactions.

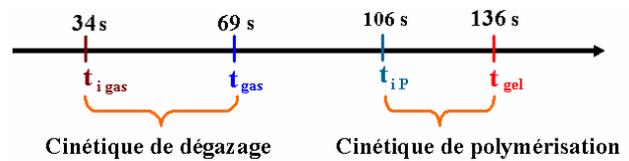


Figure 12. Découplage des deux cinétiques de réactions

Remerciements

Les auteurs remercient. P. Motte, P.A. Niore et S. Vézine de la société FAURECIA S.A. pour leur soutien financier.

Références

- [1] Dieterich, D. Uhlig, K. *Polyurethanes*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, A21, 1992, 665-716.
- [2] Marotel, Y. *Polyuréthanes*. Technique de l'ingénieur, AM 3, 1983, 3425.
- [3] Bikard, J. Bruchon, J. Coupeuz, T. Vergne, B. *Numerical prediction of the foam structure of polymeric materials by direct 3D simulation of their expansion by chemical reaction based on a multidomain method*. J. Mat. Sci., 40, 2005, 5875-5881
- [4] Bikard, J. Bruchon, J. Coupeuz, T. et Silva, L. *Numerical simulation of 3D Polyurethane expansion during manufacturing process*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, accepted for publication, May 2007.
- [5] Winter, H.H. *Can the gel point of a crosslinking polymer be detected by the G'-G'' crossover*. Polym. Eng. Sci., 27, 1698-1702 (1987).
- [6] Tung, C.Y.M. et Dynes, C. *Relationships between viscoelastic properties and gelation in thermosetting systems*. P.J., J. Appl. Polym. Sci., 27, 569-572 (1982).
- [7] Coran, A.Y. *Vulcanization. Part VI. A model and treatment for scorch delay kinetics*. Rub.Chem. Tech., 37, 689-697 (1964).

Morphologie des Coupages Caoutchouc Naturel (NR) / Polybutadiène (PB)

J. PORTAL^{1,2*}, C. CARROT¹, J.C. MAJESTE¹
S. COCARD², V. PELISSIER², K. BARAN², A. LAPRA²
I. ANSELME-BERTRAND³

¹ : Laboratoire de Rhéologie des Matières Plastiques, UMR CNRS 5223 Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Jean Monnet, 23 rue du Docteur Paul Michelon, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

² : MFP Michelin, Centre de Technologie de Ladoux, 63040 Clermont-Ferrand Cedex 9, France

³ : Centre de Microscopie Electronique Stéphanois, Faculté de Médecine, Université Jean Monnet 15 rue Ambroise Paré 42023 Saint Etienne Cedex 2, France

Résumé : L'objectif de ce travail est de développer des protocoles expérimentaux de caractérisation de la morphologie de mélanges de deux élastomères incompatibles, le caoutchouc naturel (NR) et le polybutadiène (PB) pour suivre son évolution lors des processus de mélange. La dissolution sélective, les mesures rhéologiques en régime dynamique et la microscopie électronique à transmission (T.E.M.) ont permis de décrire la morphologie des coupages NR/PB sur l'ensemble du domaine de composition.

La dissolution sélective repose sur l'existence d'un couple de solvants sélectifs des composants. Dans notre étude, la 4-méthyl-2-pentanone (MIBK) utilisée à température ambiante dissout le caoutchouc naturel et le 1,2-dichloroéthane entre 0 et 5°C est un solvant sélectif du polybutadiène. L'extraction d'une phase permet le calcul du pourcentage de continuité de celle-ci, information pertinente pour la description de la morphologie. Des mesures rhéologiques en cisaillement oscillatoire dans le domaine linéaire ont également été utilisées pour caractériser la morphologie des coupages d'élastomères non chargés. A basse fréquence et pour de faibles taux de la phase minoritaire, le module de conservation présente une extra-élasticité qui augmente avec la teneur en phase minoritaire. Pour de plus fortes concentrations en phase minoritaire, cette extra-élasticité diminue en relation avec la morphologie. Enfin, les coupages NR/PB non chargés ont été analysés par microscopie électronique à transmission. Une nouvelle méthode pour observer la morphologie par microscopie électronique à transmission a été développée. Afin de créer du contraste entre ces deux matériaux de structure chimique très proche, les mélanges ont été ultra cryo-microtomés à -80°C, entre les T_g des deux élastomères. A cette température, le caoutchouc naturel est plus rigide et peut ainsi être coupé plus fin en ultra cryo-microtomie : il apparaît ainsi plus clair sur les clichés T.E.M. par rapport au polybutadiène.

La superposition de ces trois protocoles expérimentaux a mis en évidence un point d'inversion de phase pour des coupages caoutchouc naturel (NR) / polybutadiène (PB) non chargés en noir de carbone.

Mots-clé : mélanges d'élastomères ; morphologie ; dissolution sélective ; rhéologie à l'état fondu ; T.E.M.

1. Introduction

Les associations d'élastomères trouvent de nombreuses applications dans l'industrie du caoutchouc pour améliorer certaines performances ou réaliser des compromis. Nous pouvons citer par exemple les associations entre le caoutchouc naturel et le polybutadiène utilisées pour la réalisation des bandes de roulement des pneumatiques. Dans ces associations, les élastomères restent généralement sous forme de deux phases distinctes.

La morphologie des mélanges est un paramètre important qui gouverne les propriétés de la formulation finale. En raison de leur structure chimique très proche, ces mélanges restent difficiles à caractériser. La plupart des méthodes développées sont basées sur l'utilisation de la microscopie (MEB, TEM, microscopie optique) [1-5]. Cependant, ces procédures, pour lesquelles l'objectif est

d'augmenter le contraste entre les deux matériaux, ne peuvent éviter une distorsion importante des phases. Une étude sur l'ensemble du domaine de composition n'a pas été réalisée mais apparaît difficile avec ces méthodes. De plus, dans beaucoup de cas, les études sont menées sur des systèmes vulcanisés.

L'objectif de ce travail est de développer des protocoles expérimentaux de caractérisation des propriétés morphologiques d'un mélange de deux élastomères incompatibles, le caoutchouc naturel (NR) et le polybutadiène (PB). La dissolution sélective, les mesures rhéologiques en régime dynamique et la microscopie électronique à transmission (T.E.M.) ont permis de décrire la morphologie des coupages NR/PB non chargés et non vulcanisés sur l'ensemble du domaine de composition.

2. Partie expérimentale

2.1 Matériaux

Les élastomères utilisés dans cette étude sont un caoutchouc naturel obtenu à partir de l'Hévéa et un cis-1,4-Polybutadiène (98% cis) produit par Bayer.

2.2. Mesures rhéologiques

Pour caractériser les propriétés rhéologiques des matériaux et des mélanges, un rhéomètre dynamique à déformation imposée de type ARES a été utilisé. Des plateaux de 25mm de diamètre en configuration plan-plan et un entrefer de 2mm ont été retenus. Les balayages en fréquence se font à 80°C dans une gamme de 100 à 0.01rad/s sous une déformation constante de 1%.

2.3. Microscopie électronique à transmission

Afin de créer du contraste entre les deux matériaux, les échantillons ont été ultra cryo-microtomés à -80°C sur un microtome de type MTXL RMC équipé d'un microtome RMC et en utilisant un couteau en verre. Des coupes d'épaisseur comprise entre 50 et 80nm ont été observées sur un microscope électronique à transmission de type HITACHI H800-3 sous une tension d'accélération de 100-175kV.

2.4. Dissolution sélective

La dissolution sélective a été employée pour caractériser la morphologie des mélanges. Cette technique de caractérisation est souvent mise en place pour obtenir des informations sur la structure des mélanges de polymères ([7], [8], [9]). Elle repose sur l'existence d'un couple de solvants sélectifs, un solvant devant dissoudre complètement un composant sans interagir avec l'autre. Dans notre étude, le couple de solvants sélectifs est la 4-Méthyl-2-pentanone (MIBK) et le 1,2-dichloroethane. La MIBK dissout le caoutchouc naturel et non le polybutadiène à température ambiante. Des mesures de point de trouble ont permis de montrer que le 1,2-dichloroethane dissout le polybutadiène et non le caoutchouc naturel entre 0 et 5°C. Une fois définis les couples complémentaires élastomère / solvant, il est alors possible de calculer le pourcentage de continuité d'une phase et d'obtenir ainsi des informations sur la morphologie en utilisant l'équation [1] :

$$\% \text{continuité de (A)} = \frac{m_{\text{initiale}} - m_{\text{finale}}}{w_A \times m_{\text{initiale}}} \times 100 \quad [1]$$

où m_{initiale} est la masse de l'échantillon avant dissolution, m_{finale} est la masse de l'échantillon après dissolution et w_A est la fraction massique du composé A présente dans le mélange initial.

Le degré de continuité représente la fraction de la phase considérée qui est continue. Quand le pourcentage de continuité d'une phase est égal à 100%, ce polymère forme la matrice du mélange.

2.5. Préparation des coupages

Le mélange en phase fondue est effectué dans un mélangeur interne de type Haake Rheomix 600 à 80°C et à une vitesse de rotation des rotors de 32 tr/min (gradient de cisaillement : 16 s⁻¹ [6]). Le temps de malaxage est fixé à 10 minutes. Toute la gamme de composition de 100% PB à 100% NR tous les 10% a été balayée. Dans les conditions de mélangeage, le rapport d'élasticité $G'_{\text{PB}}/G'_{\text{NR}}$ vaut 1.93 alors que le rapport de viscosité $\eta^*_{\text{PB}}/\eta^*_{\text{NR}}$ est égal à 2.03.

3. Résultats et discussion

3.1. Dissolution sélective

La Figure 1 présente le pourcentage de continuité des deux élastomères obtenu d'après l'équation [1].

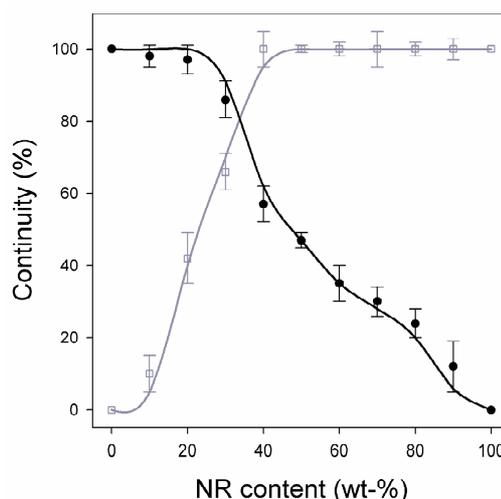


Figure 1 : Continuités du caoutchouc naturel (□) et du polybutadiène (●) obtenues par dissolution sélective

Le diagramme de continuité met en évidence un point d'inversion de phase, Figure 1. Deux domaines peuvent être distingués ; un pour lequel le polybutadiène est la matrice du coupage et un autre où le caoutchouc naturel est la phase continue. A faible concentration en caoutchouc naturel, le pourcentage de continuité de cet élastomère est proche de zéro : le caoutchouc naturel est entièrement dispersée sous forme de gouttelettes dans une matrice en polybutadiène et ne peut ainsi être atteint par le solvant. Lorsque le pourcentage de NR dans le coupage augmente, un seuil de percolation est franchi. Les gouttelettes sont suffisamment proches pour commencer à coalescer. Ce phénomène se produit jusqu'à un pourcentage de NR dans le mélange de 30-35%.

A partir de ce point, une inversion de phase se produit ; le caoutchouc naturel devient la matrice avec une dispersion de polybutadiène.

3.2. Rhéologie

Les mesures rhéologiques ont également été utilisées pour caractériser la morphologie des coupages d'élastomères non chargés. Un certain nombre d'auteurs ont pu mettre en évidence les différences de morphologie de mélanges de polymères à l'aide de mesures rhéologiques ([8], [9]). Il a été montré que la présence de gouttelettes dispersées dans une matrice polymère entraîne une augmentation de l'élasticité du mélange. Ainsi, en reportant les variations du module de conservation G' en fonction de la composition du mélange, nous pouvons obtenir des informations sur l'évolution de la morphologie des mélanges des deux élastomères sur tout le domaine de composition. La comparaison des données expérimentales avec un modèle de Kerner, modèle ne tenant compte que d'un effet de composition, permet de mettre en évidence cette évolution morphologique.

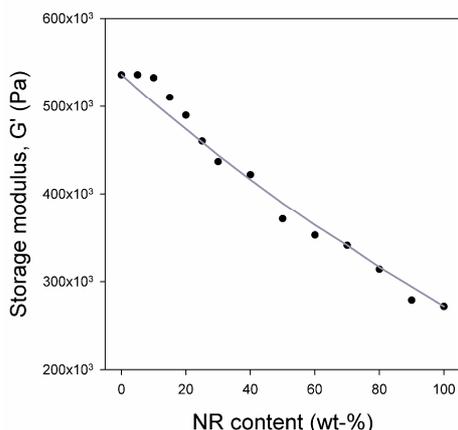


Figure 2 : Modules de conservation à 100rad/s en fonction de la composition du mélange. La ligne représente la valeur calculée du module de conservation d'après le modèle de Kerner à 100rad/s (—)

Dans le domaine des hautes fréquences, le module G' mesuré et celui déterminé par Kerner sont quasi identiques et indépendants de l'élasticité liée à la morphologie, Figure 2. Seul l'effet de composition rentre en jeu à haute fréquence.

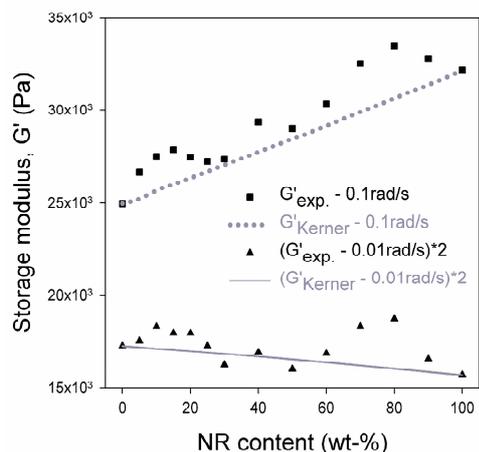


Figure 3 : Modules de conservation à 0.1rad/s (■) et 0.01 rad/s (▲) en fonction de la composition du mélange. Les lignes représentent les valeurs calculées d'après le modèle de Kerner à 0.1rad/s (....) et à 0.01rad/s (—)

A basses fréquences, le module de conservation montre un excès d'élasticité en relation avec la morphologie et la tension interfaciale, Figure 3. A faible teneur en NR, le caoutchouc naturel est dispersé sous forme de gouttelettes dans une matrice en polybutadiène. Lorsque le taux de NR augmente, le nombre de gouttelettes augmente entraînant un accroissement de l'aire interfaciale et de l'élasticité de la phase NR. A partir de 15% de NR, le seuil de percolation est franchi ; les gouttelettes commencent à coalescer impliquant une diminution de l'aire interfaciale et par conséquent de l'élasticité. La même explication peut être réalisée de l'autre côté du diagramme. Entre 80 et 100% de NR dans le mélange, le PB est dispersé sous forme de gouttelettes dans une matrice en caoutchouc naturel. En dessous de 80%, la coalescence commence et augmente conduisant à un polybutadiène partiellement continu dans une matrice en NR.

3.3. Microscopie électronique à transmission

Enfin, les coupages NR/PB non chargés ont été analysés par microscopie électronique à transmission. Afin de créer du contraste entre ces deux matériaux de structure chimique très proche, les mélanges ont été ultra cryo-microtomés à -80°C , soit entre la T_g des deux élastomères. A cette température, le caoutchouc naturel ($T_g \sim -65^{\circ}\text{C}$) est plus rigide que le polybutadiène ($T_g \sim -107^{\circ}\text{C}$) et peut ainsi être coupé plus fin en ultra cryo-microtomie : il apparaît ainsi plus clair sur les clichés T.E.M. par rapport au polybutadiène. Cette méthode n'affecte pas la morphologie des mélanges.

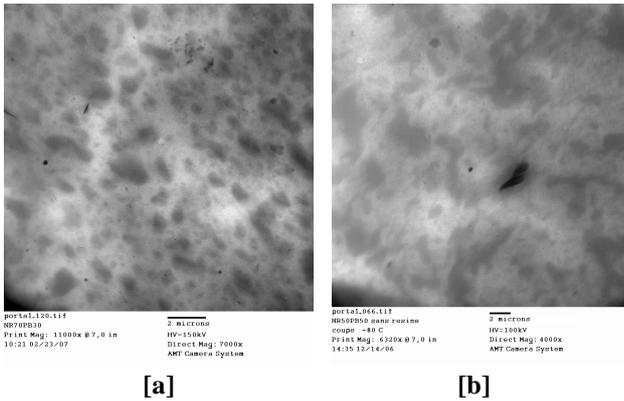


Figure 4 : Clichés TEM pour deux coupages NR/PB contenant : [a] : 70% de NR ($\times 7000$) – [b] : 50% de NR ($\times 4000$)

La Figure 4a met en évidence une dispersion de nodules sombres de polybutadiène dans une matrice grise claire en caoutchouc naturel. La taille moyenne des gouttelettes est de $1\mu\text{m}$. Sur la Figure 4b, la taille et la forme de la phase foncée ont changé. De larges domaines sombres en polybutadiène dont la taille peut atteindre $10\mu\text{m}$ dans une matrice claire en caoutchouc naturel sont visibles. Pour un coupage contenant 70% de caoutchouc naturel, le polybutadiène est dispersé dans une matrice en NR. Quand le pourcentage de NR diminue à 50%, la coalescence apparaît ; le polybutadiène n'est alors pas aussi bien dispersé dans la matrice en caoutchouc naturel par rapport au mélange précédent.

3.4. Superposition des résultats

Le diagramme de continuité obtenu par dissolution sélective, les variations du module de conservation à 0.1rad/s et les clichés TEM pour les compositions contenant 50% et 70% de caoutchouc naturel ont été superposés sur la Figure 5 :

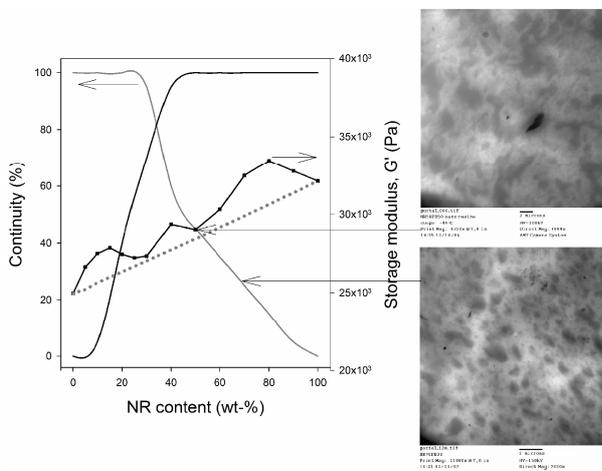


Figure 5 : Description de la morphologie des coupages NR/PB par dissolution sélective, rhéologie en régime dynamique et par T.E.M.

A faible concentration en caoutchouc naturel, l'augmentation du module de conservation est liée à l'existence d'une morphologie gouttelettes/matrice. Le caoutchouc naturel est bien dispersé dans une matrice en polybutadiène. Ce résultat est confirmé par les expériences de dissolution sélective. A partir de 15% de NR, la coalescence se produit : la continuité de la phase caoutchouc naturel augmente comme en témoigne le diagramme de continuité et le module de conservation diminue à cause d'une diminution de l'aire interfaciale. De 15% à 35% de NR dans le mélange, le caoutchouc naturel est moins bien dispersé dans une matrice en polybutadiène. A 35% de NR dans le coupage, un point d'inversion de phase apparaît. Le caoutchouc naturel devient la matrice avec une dispersion de polybutadiène. Les variations du module de conservation dans cette partie donnent des indications sur la qualité de la dispersion du polybutadiène dans le caoutchouc naturel. Les clichés TEM confirment les morphologies des mélanges.

4. Conclusion

Le couplage de ces trois techniques s'est avéré satisfaisant pour caractériser la morphologie des coupages caoutchouc naturel (NR) / polybutadiène (PB) non chargés en noir de carbone. La superposition de ces trois protocoles expérimentaux a permis de mettre en évidence un point d'inversion de phase à 35% de caoutchouc naturel pour ces mélanges d'élastomères.

5. Références

- [1] F. Gharavi, AA. Katbab, Prog. Rubber Plast. Technol, 6 (2), 129-158 (1990)
- [2] SS. Bhagawan, DK. Tripathy, Mat. Chem. Phys., 17, 415-43 (1987)
- [3] IH. Jeon, H. Kim, SG. Kim, Rubber Chem. and Technol., 76 (1), 1-11 (2003)
- [4] WM. Hess, CE. Scott, JE. Calla, Rubber Chem. Technol., 40, 371-384 (1969)
- [5] WM. Hess, VE. Chirico, Rubber Chem. Technol., 50, 301- 326 (1976)
- [6] S. Brouillet-Fourmann, C. Carrot, N. Mignard, F. Prochazka, Appl. Rheol., 12 (4), 192-200 (2002)
- [7] J.A. Galloway, C.W. Macosko, Polym. Engin. and Sci. – 44 –pp.714-727 (2004)
- [8] S. Chaput, C. Carrot, M. Castro, F. Prochazka, Rheol. acta, 43, 417 – 426 (2004)
- [9] M. Castro, C. Carrot, F. Prochazka, Polymer, 45, 4095 – 4104 (2004)

Viscoélasticité des EPDMs plastifiés et réticulés

G. Martin^a, C. Barrès^b, P. Sonntag^c, N. Garois^c et P. Cassagnau^a

a) Université Lyon 1, IMP/LMPB Laboratoire des Matériaux Polymères et Biomatériaux, Villeurbanne, F-69622, France.

b) INSA-Lyon, IMP/LMM Laboratoire des Matériaux Macromoléculaires, CNRS, UMR5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, Villeurbanne, F-69621, France.

c) Hutchinson S.A., Parc d'activités d'Arboria, 55 Rue des Platanes, 45700 Pannes, France.

Résumé : Ces recherches ont porté sur l'élaboration et la caractérisation du comportement viscoélastique de réseaux d'EPDM réticulés à l'aide d'une résine phénolique en présence de plastifiant. Les taux d'insoluble et de gonflement ainsi que les modules complexes de cisaillement de ces préparations ont été déterminés en premier lieu. Ainsi, pour des formulations comprenant divers taux d'agent réticulant, la densité de nœuds de réticulation ainsi que la masse molaire entre ponts sont directement proportionnelles à la quantité d'agent réticulant. Nous avons de plus mis en évidence que la réactivité de l'agent réticulant est constante et d'environ 80% en présence d'une teneur relativement importante en plastifiant (60 phr). Ces calculs ont aussi abouti à la détermination de la densité d'enchevêtrements physiques piégés entre deux nœuds de réticulation. Ces réseaux ont d'autre part été caractérisés par le test de déformation rémanente après compression (DRC à 25% et 100°C). L'évolution des modules de relaxation enregistrée lors de ces tests nous a ensuite permis de corréler la longueur des chaînes pendantes aux mécanismes de relaxation de ce type d'élastomère. Par ajustement des courbes des modules de relaxation nous avons pu déterminer les temps de relaxation caractéristiques ainsi que les paramètres intrinsèques de ces réseaux. Enfin, les profils de recouvrance élastique ont pu être modélisés grâce au principe de linéarité de Boltzmann.

Mots-clé : réseaux, EPDM, réticulation, relaxation, recouvrance, DRC, enchevêtrement

1. Introduction

Les terpolymères d'éthylène-propylène-diène (EPDM) sont des élastomères possédant un squelette hydrocarboné saturé supportant des groupes réactifs insaturés réticulables. Les diènes utilisés pour leur synthèse sont peu nombreux : le 5-éthylidène-2-norbornène (ENB), le dicyclopentadiène et le 5-vinylidène-2-norbornène. La plupart des applications requiert de réticuler cet élastomère thermoplastique soit par vulcanisation au soufre, soit par un peroxyde ou une résine phénolique. Les différents mécanismes réactionnels de cette chimie de réticulation sont désormais assez bien définis^[1]. Cependant, les effets des additifs présents dans les formulations sur la chimie de réticulation et, en particulier, la structure des réseaux formés en présence de plastifiant sont encore loin d'être caractérisés exhaustivement.

Les méthodes traditionnelles d'analyse de réseaux reposent essentiellement sur des mesures de gonflement et de caractérisations rhéologiques et mécaniques. De telles analyses ont démontré l'existence de différentes caractéristiques types décrites par des modèles théoriques comme celui du réseau affine^[2] ou fantôme^[3]. Le modèle phénoménologique développé par Langley et Dossin & Graessley^[4] donne quant à lui accès aux valeurs de ν , μ and T_e qui peuvent être calculées à partir de la fraction soluble de polymère et du module élastique à l'équilibre.

De plus, tout réseau contenant une grande quantité de plastifiant est alors gonflé par ce composé qui agit comme

un diluant : ceci n'est pas pris en considération par ces modèles et des corrections doivent être prises en compte. La contribution du réseau $(\nu - h\mu)/RT$ doit ainsi être corrigée par $\theta^{1/3}$, où θ est la fraction volumique de polymère du composé. D'autre part, la contribution des enchevêtrements est également modifiée par la présence d'huile qui, de ce fait, induit le même effet qu'un diluant dans un polymère enchevêtré non réticulé. Cette correction peut être réalisée à l'aide du modèle de dilution basé sur des concepts de la physique des phénomènes critiques, $\theta^{2.25}$ ^[5]. En conclusion, le module de cisaillement à l'équilibre du réseau en présence d'un plastifiant s'écrit :

$$G_e = (\nu - h\mu) R T \theta^{\frac{1}{3}} + G_e^{\max} T_e \theta^{2.25} \quad (1)$$

Les paramètres ν , μ and T_e peuvent être calculés en utilisant les relations théoriques établies par Pearson et Graessley^[6]. Dans ce cas, la fraction soluble de polymère w_s doit être mesurée avec grande précision car, outre ν , μ et T_e , de cette valeur découle l'avancement de la réaction p (i.e. fraction des fonctions réticulables efficacement impliquées dans la réticulation) ainsi que ψ_1 et ψ_2 les proportions de chaînes liées au réseau par un et deux cotés respectivement. Ces paramètres permettent de caractériser exhaustivement la structure du réseau comme nous le verrons par la suite.

Concernant les expériences de relaxation, les courbes expérimentales enregistrées au DMA peuvent être ajustées avec précision à l'aide du modèle de Chasset-Thirion^[7,8].

La fonction de complaisance $J(t)$ peut être calculé à partir des relations de la viscoélasticité linéaire

$$t = \int_0^t E(t-u).J(u).du \quad (2)$$

dont on en déduit la déformation recouvrée (recouvrance) à partir du principe de superposition de Boltzmann selon l'équation (3) :

$$\frac{\varepsilon(t)}{\varepsilon_0} = \left[J(t)E_0 + \int_0^{t=600\text{min}} \frac{dE(u)}{du} J(t-u) - E(t')J(t-t') \right]$$

Ceci nous permet ainsi de prédire le profil de recouvrance de chaque échantillon à partir de sa courbe de relaxation de contraintes.

La connaissance de la structure exacte du réseau peut ainsi être corrélée à la relaxation des chaînes et nous éclairer quant au rôle des chaînes pendantes et des enchevêtrements sur le mécanisme moléculaire responsable du processus de relaxation aux temps longs. Une interprétation moléculaire du comportement viscoélastique des caoutchoucs aux temps longs, basée sur des résultats de De Gennes^[9] relatifs à la reptation d'une seule chaîne branchée sous contraintes topologiques, a été développée la première fois par Curro et Pincus^[7]. Leur modèle repose sur les extrémités de chaînes pendantes au sein d'un réseau réticulé avec des contraintes topologiques (i.e. enchevêtrements), et prévoit que le module de relaxation a une dépendance en loi de puissance au temps. Ainsi, Curro^[7,8] a fourni a posteriori un appui théorique à l'équation empirique de Chasset - Thirion^[10]. En effet, ces auteurs ont montré qu'une excellente représentation des modules de relaxation pour bon nombre de caoutchoucs pouvait être exprimée par :

$$E(t) = E_\infty \left[1 + \left(\frac{t}{\tau_0} \right)^{-m} \right] \quad (4)$$

E_∞ est le module à l'équilibre, m et τ_0 sont des paramètres empiriques spécifiques au matériau.

Du point de vue industriel, les mécanismes de relaxation aux temps longs sont de grande importance parce qu'ils définissent les propriétés élastiques et le comportement viscoélastique des élastomères réticulés. Parmi de nombreuses autres procédures expérimentales, l'essai normalisé de déformation rémanente après compression est généralement de règle et fournit des données reflétant les propriétés élastiques de recouvrance des élastomères vulcanisés.

Cependant, par une analyse viscoélastique similaire à celle de Joubert et al.^[11], les résultats peuvent être discutés sur la base des mécanismes moléculaires de relaxation aux temps longs et être corrélés à la structure même du réseau réticulé.

Les objectifs de ces recherches sont donc i) de caractériser la structure des réseaux d'EPDM plastifiés par des mesures physico-chimiques et viscoélastiques classiques en relation avec les modèles moléculaires appropriés, dans le but ii) d'analyser le rôle des enchevêtrements et chaînes et iii) de modéliser leur relaxation aux temps longs pour iv) être capable de prévoir les courbes de recouvrance élastique à partir des données de relaxation recueillies lors des tests de DRC.

2. Expérimentations

Les mélanges d'EPDM, plastifié et réticulé de façon à obtenir un panel de densités de réticulation, ont été élaborés en mélangeur interne à 50 rpm et 80°C selon une formulation comprenant 100 phr de Vistalon 8800 (Exxon Mobil) et 60 phr huile paraffinique (Torilis 7200, TotalFinaElf). La réticulation, homogène pour tous les échantillons, a été réalisée sous presse à 200°C après ajout de quantités variables de résine phénolique (dont la teneur référence est 4 phr), en ajustant bien entendu les temps de réticulation en fonction des données rhéologiques. Les mélanges réticulés à partir de la quantité référence de résine phénolique seront appelés « références », tandis que les autres seront mentionnés par l'intermédiaire du rapport correspondant à leur teneur relative en agent réticulant (RES0, RES1/4, RES1/7, RES1/10 et RES1/30). Tous les spécimens ont été caractérisés en rhéométrie plan-plan (RMS800), et soumis à un essai normalisé de DRC (déformation de 25% pendant 10 heures, suivie de 10 heures de recouvrance, à 100°C) à l'aide d'un analyseur mécanique dynamique (TA DMA 2980) enregistrant l'évolution du module de relaxation et calculant la recouvrance relative des échantillons.

3. Résultats et Discussion

3.1 Caractéristiques viscoélastiques des réseaux

En complément de la densité de fonctions réticulables sur le squelette du polymère (dont r_n et r_w découlent) et de la fraction de polymère soluble w_s (huile soustraite), les balayages en fréquence réalisés après réticulation ont permis de déterminer les modules G' (donc G_e), G'' et $\tan\delta$ et de calculer l'intégralité des paramètres structuraux des réseaux tétrafonctionnels.

Ech.	p	w_s	$\tan\delta$	ν	T_e	ν/μ	p'	h
REF	0,235	0,002	0.01	124	0,85	1,93	0,125	0,63
RES1/4	0,082	0,011	0.07	39	0,63	1,84	0,041	0,60
RES1/7	0,042	0,038	0.12	17	0,42	1,75	0,019	0,57
RES1/10	0,023	0,104	0.18	6,5	0,21	1,67	0,008	0,54
RES1/30	0,012	0,300	0.40	1,25	0,04	1,58	0,002	0,51

Tableau 1 : Paramètres structuraux des réseaux d'EPDM réticulés

On peut tout d'abord noter que le module G_e augmente régulièrement avec la quantité de résol utilisée pour la réticulation. L'amélioration de la « perfection » du réseau est donnée par la tendance décroissante du $\tan \delta$: cette diminution progressive est due à l'augmentation de la quantité d'agent réticulant utilisée qui reflète l'augmentation de la densité de réticulation. Un rapport quasi-linéaire peut être noté entre G_e et la teneur en résol, et les calculs montrent que la réactivité de la résine est constante quelque soit la quantité d'agent réticulant utilisée.

La valeur du rapport entre le nombre de nœuds de réticulation chimique, et le nombre de fonctions diènes (i.e. réticulables) disponibles dans le volume considéré, appelé p' , peut être comparée.

La figure 1 montre les évolutions des paramètres structuraux principaux, à savoir v , T_e , ψ_1 and ψ_2 avec l'augmentation de la teneur en résol (exprimée en phr) :

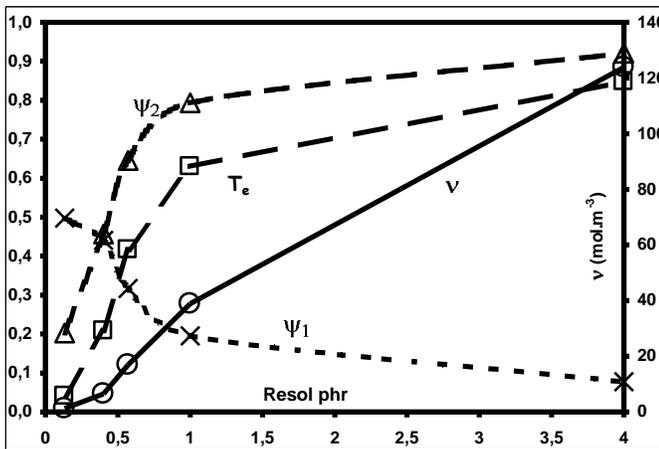


Fig. 1 : Variation des paramètres structuraux des EPDM réticulés en fonction de la concentration en agent réticulant.

Les résultats montrent que le rapport v/μ augmente avec la teneur en agent réticulant et tend vers 2, qui est la valeur théorique pour les réseaux tétrafonctionnels parfaits. Cette évolution vers un réseau tétrafonctionnel contenant de moins en moins de défauts est soutenue par la comparaison de p' et de p : en effet, le rapport p'/p tend vers 0.5 avec l'augmentation de la teneur en agent réticulant, et pour un réseau tétrafonctionnel idéal p' doit en théorie être strictement égal à $p/2$ puisqu'une réticulation chimique implique deux fonctions diènes par chaîne élastique active.

Notons que h augmente avec la teneur en résol, et comme mentionné par Pearson et Graessley^[6], il est particulièrement difficile de déterminer h théoriquement, celui-ci devrait être proche de 1 pour les réseaux fortement enchevêtrés. Nos résultats sont donc en accord avec cette conclusion et démontrent clairement le lien entre la densité de réticulation et la densité d'enchevêtrement piégé.

3.2 Relaxation aux temps longs

Les modules de relaxation expérimentaux des différents échantillons sont montrés sur la Fig 2 :

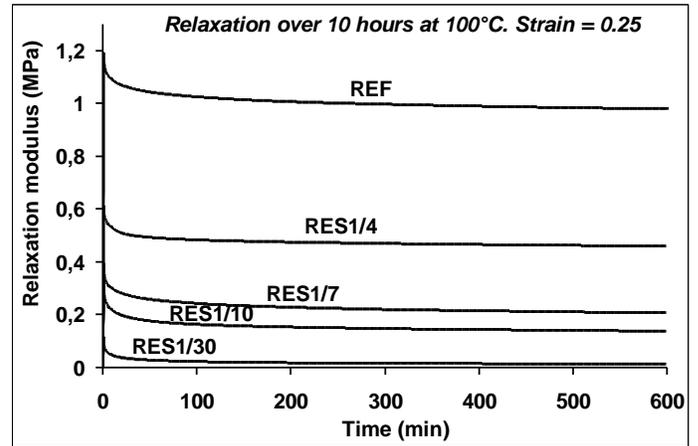


Fig. 2 : Modules de relaxation des réseaux réticulés, $T=100^\circ\text{C}$, déformation : 25%

Ces profils de courbes de relaxation sont relativement similaires cependant, pour une comparaison quantitative, les données ont été ajustées par l'équation de Chasset - Thirion, de sorte que E_∞ , τ_0 and m soient déterminés avec précision.

Ech.	E_∞ (MPa)	τ_0 (min)	m
REF	$5.3 \cdot 10^{-1}$	$3.2 \cdot 10^1$	0.053
RES1/4	$2.4 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^2$	0.057
RES1/7	$7.8 \cdot 10^{-2}$	$1.0 \cdot 10^4$	0.141
RES1/10	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^4$	0.146
RES1/30	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$2.3 \cdot 10^5$	0.319

Tableau 2 : Valeurs des paramètres de l'équation Chasset-Thirion

On observe une nette différence entre les modules de relaxation à l'équilibre des échantillons REF et RES1/4 de ceux des trois autres échantillons. D'autre part, les temps caractéristiques de relaxation τ_0 varient sur quatre décades. Leur évolution ne peut qu'être brièvement commentée et reflète l'importance de la taille et du nombre de chaînes pendantes. Les exposants m de l'ajustement de Chasset - Thirion n'ont pas pu être comparés à la littérature, et la corrélation entre la densité de réticulation et ce paramètre n'est pas possible selon l'approche de Curro & Pincus due à la fraction de polymère soluble et à la différence flagrante de structure induite par une teneur importante en plastifiant.

3.3 Calculs des recouvrements

Les profils de recouvrement de ces échantillons ont pu être calculés à partir des paramètres d'ajustements des courbes de relaxation par le modèle de Chasset-Thirion et du principe de superposition de Boltzmann.

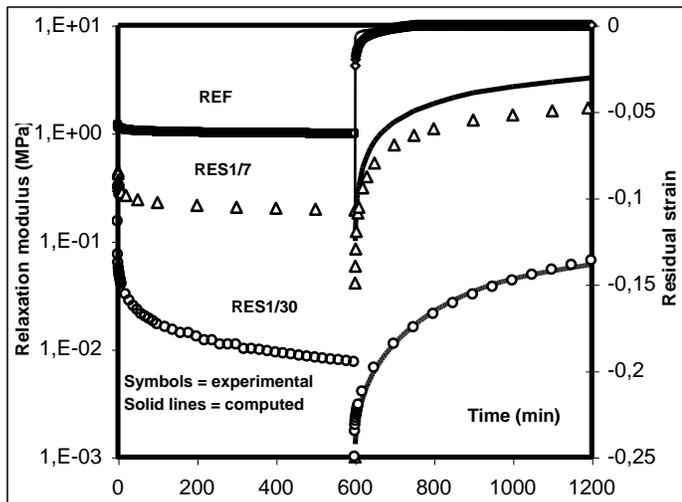


Fig. 3: Comparaison entre les courbes de recouvrance calculées à partir du module de relaxation et les valeurs expérimentales à $T=100^{\circ}\text{C}$

Ces modélisations de profils de recouvrance présentent une erreur acceptable vis à vis des courbes expérimentales, et feront prochainement l'objet d'une publication.

4. Conclusion

Cette étude nous a permis de caractériser de façon exhaustive des réseaux d'EPDM plastifié et réticulé présentant différentes densité de réticulation. La structure même de ces réseaux a pu être déterminée

quantitativement afin de mieux comprendre les mécanismes de relaxation et de recouvrance de ce type de réseaux. Cette caractérisation nous a enfin permis de prédire les recouvrances de ces échantillons à partir des profils des modules de relaxation et de l'ajustement de ces courbes grâce au modèle de Chasset-Thirion.

5. Références

- [1] Van Duin M., *Kautsch Gummi Kunst*, 55, 150-155 (2002)
- [2] Flory P.J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca NY (1953)
- [3] Flory P.J., Rhener J., *J. Chem. Phys.*, 11, 521 (1947)
- [4] Coran A.Y., Patel R., *Rubb. Chem. Technol.*, 53, 141-150 (1980)
- [5] Cassagnau P., Michel A., *J. Rheology*, 44, 3 (2000)
- [6] Patel K., Malone S., *Macromolecules*, 25, 5241-5251 (1992)
- [7] Curro J.G., Pincus P., *Macromolecules*, 16, 559-562 (1983)
- [8] Curro J.G., Pearson Dale S., *Macromolecules*, 18, 1157-1162 (1985)
- [9] De Gennes P.J., *Scaling concepts in polymer physics*, Cornell University Press (1979)
- [10] Thirion P., *Physics of Non Crystalline Solids*, ed. Prins, North Holland (1965)
- [11] Cassagnau P., Joubert C., *Journal of Polymer Science part B*, 41, 1779-1790 (2003)

Evolution du comportement rhéologique d'une culture cellulaire lors de l'accumulation de lipides chez *Rhodotorula glutinis*.

L. Fillaudeau¹, D. Anne-Archard², J. Cescut¹, P. Blanc¹, C. Molina-Jouve¹ et J-L.Uribelarrea¹

(1) Laboratoire d'Ingénierie des Systèmes Biologiques et des Procédés, CNRS UMR5504, INRA UMR792, INSA, 135, avenue de Rangueil F-31077 Toulouse Cedex 4

(2) Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse, CNRS-INP/ENSEEIH-UPS UMR5502, Allée du Professeur Camille Soula, 31400 TOULOUSE

Résumé : Les acides gras insaturés (AGI) sont des précurseurs de molécules telles que les additifs ou les substituts aux carburants. Ces AGI peuvent être obtenus par des bioprocédés (cultures de microorganismes). Les propriétés rhéologiques des milieux de culture sont très fortement impliquées dans de tels procédés car elles affectent simultanément les transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. La compréhension du rôle des paramètres physiques (dimensions, rhéologie, résistance mécanique, propriétés de surface, élasticité) liés aux microorganismes est donc fondamentale pour conduire la réaction biologique vers l'objectif défini (production de biomasse, synthèse de métabolites intracellulaires tel que les lipides) et l'optimiser.

Mots-clé : rhéologie, biotechnologie, lipide, culture cellulaire.

1. Introduction

Dans un contexte de diminution des ressources pétrolières, l'exploitation du carbone renouvelable pour la production de biomolécules comme alternative au pétrole présente des défis environnementaux, économiques et techniques indéniables. Les acides gras (AG) avec des fonctions d'intérêts (nombre et positions des insaturations, longueur des chaînes carbonées) sont des précurseurs de molécules d'intérêt pour les additifs ou substituts aux carburants. Ces AG peuvent être obtenus par des bioprocédés (cultures de microorganismes) puis transformation par des réactions chimiques et/ou enzymatiques.

Lors de la conduite d'une réaction de culture cellulaire en bioréacteur, il existe un très fort couplage entre les paramètres physiques du procédé (débit d'alimentation, agitation, aération, pH, température, limitation des transferts) et le comportement des microorganismes. Les propriétés rhéologiques des milieux sont très fortement impliquées dans de tels procédés car elles affectent simultanément les transferts de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. La compréhension du rôle de ces multiples facteurs et leur contrôle sont donc fondamentaux pour conduire la réaction biologique vers l'objectif défini (production de biomasse, de

métabolites intra ou extra cellulaire, dégradation d'un substrat) et l'optimiser.

Notre étude se focalise sur l'analyse du comportement rhéologique d'un milieu de culture complexe et évolutif (augmentation de la viscosité apparente, passage d'un comportement Newtonien à un comportement rhéofluidifiant) en condition réaliste de production sur un bioréacteur de 20L piloté et instrumenté, travaillant en condition de hautes concentrations de cellules pour la production de métabolites intracellulaires. Notre approche consiste à réaliser simultanément des mesures physiques (rhéologie, microscopie, thermogravimétrie, granulométrie) et des mesures des variables fermentaires. Un mode de culture fed-batch sur milieu synthétique et glucose a été réalisé sans limitation par l'oxygène et avec une limitation en azote avec les levures *Rhodotorula glutinis* (T=20 et 30°C, pH=5.5), cette limitation induisant une accumulation intracellulaire des lipides.

Les questions scientifiques auxquelles nous cherchons des réponses sont : Est-ce que l'accumulation de lipides intracellulaires affecte la morphologie des microorganismes et le comportement rhéologique du milieu? Par ailleurs, quelle est la contribution de la concentration en biomasse dans le comportement rhéologique du milieu? L'accumulation de lipides intracellulaires y contribue-t-elle?

2. Matériels et méthodes

2.1 Le fermenteur

Les cultures cellulaires sont réalisées en mode discontinu alimenté (fed-batch) dans un fermenteur (Braun Biostat E) de 20 litres utiles qui est stérilisable en place.

Les différentes fonctions disponibles sont :

- Les mesures et régulations de température, pH, oxygène dissous, pression,
- La détection de mousse avec ajout régulé d'antimousse,
- Le contrôle de la procédure de stérilisation par vapeur vive,
- Le contrôle des pompes d'alimentation,
- La lecture des masses des balances.

La régulation de température est réalisée par l'intermédiaire d'une double enveloppe dans laquelle circule de l'eau tempérée selon deux systèmes: un échangeur à plaques et un bain thermostaté. Les levures produisant naturellement des acides et consommant la source d'azote alcaline (ammoniaque), le milieu s'acidifie. La régulation pH est uniquement assurée par une pompe péristaltique apportant une solution basique (KOH ou NH₃). Une troisième pompe péristaltique permet l'adjonction d'un anti-mousse (Strucktol) par ajout régulé.

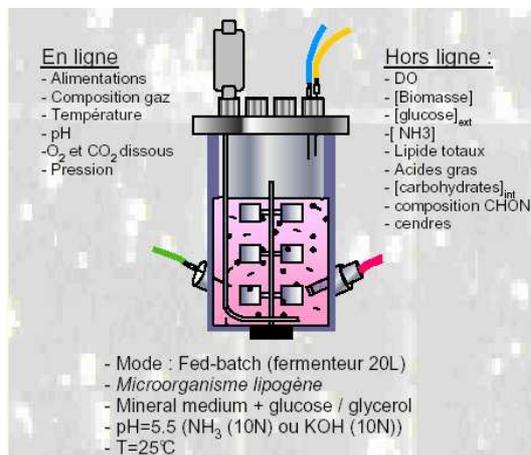


Figure 1 : Schéma de principe du bioréacteur.

Le bioréacteur est alimenté en substrat carboné (solution de glucose : 700 à 750 g/L) par commande de deux pompes volumétriques (fort et faible débit). Une troisième pompe, qui est asservie à l'apport de substrat, permet l'ajout d'une solution saline concentrée à un débit 10 fois inférieur à celui du substrat. Les apports conjoints du milieu salin et du substrat carboné permettent d'assurer les besoins nutritionnelles de la biomasse (phase de croissance)

hors azote. Une dernière pompe apporte l'azote de façon contrôlée à de très faible débit lors des phases d'accumulation de lipides sous limitation d'apport en azote.

Le débit massique de gaz entrant (oxygène apporté) est mesuré et régulé ainsi que la vitesse d'agitation (turbine Rhuston). La sortie de gaz est reliée à un analyseur de gaz (O₂ mesuré par magnétisme, CO₂ par infrarouge) et à un spectromètre de masse.

2.2 Analyses

Des échantillons sont régulièrement prélevés dans le réacteur, échantillons sur lesquels on réalise des mesures de :

- quantité de matière sèche ('ms') correspondant à la biomasse totale (X+lipides),
- quantité de lipides (dosage ASE)
- eau intracellulaire par thermogravimétrie
- diamètre moyen des cellules (dp) par granulométrie laser (utilisation d'un modèle de particules sphériques)
- forme par microscopie optique (x100, milieu huile, contraste de phase)
- viscosimétrie du moût à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C-VOR 200 (géométrie cône-plan 2°/60mm)

2.3 Méthodologie

Deux cultures cellulaires (Fig. 2) ont été réalisées en environnement parfaitement contrôlé avec, en particulier, les pilotages du taux de croissance et de la cinétique d'accumulation des lipides de façon à comprendre l'impact sur le comportement rhéologique de la concentration en biomasse vraie, X (lipides non compris) et de la phase d'accumulation de lipides (Figure 2). La première culture cellulaire Hou-N7 a permis d'étudier le rôle d'une biomasse vraie relativement faible associé à une cinétique d'accumulation de lipides rapide. De même, la seconde culture cellulaire Hou-N2 a permis d'étudier la contribution d'une concentration en biomasse vraie plus élevée et une cinétique d'accumulation de lipides beaucoup plus lente.

Les cultures cellulaires intègrent différentes phases qui sont :

- Phase 1 (t<20-25h) : croissance cellulaire en phase exponentielle (taux de croissance contrôlé par l'apport en substrat carboné).
- Phase 2 (20-25h<t<40-45h) : mise en place de la limitation azote (basculement d'une régulation du pH de NH₃ à KOH), début d'accumulation

des lipides (apport du substrat carboné en excès) et ralentissement de la croissance cellulaire (contrôle du taux de croissance par un apport d'azote externe).

- Phase 3 ($t > 10-45h$) : accumulation lipidique pour des concentrations en biomasse vraie, X (lipides non compris) constantes (Hou-N2: 60-65gms/L et Hou-N7: 40-45gms/L).

Les variables biologiques autorisent les analyses et modélisation des cinétiques à partir des mesures issues du procédé et analytiques en ligne et hors ligne. L'évolution du moût (croissance cellulaire, accumulation des lipides intracellulaires) se traduit par une concentration de la biomasse totale pouvant augmenter de 0.1 g/L à 132 g/L de matière sèche avec une teneur maximale en lipides accumulés de 53% p/p après 110 heures de culture et un rendement de conversion de 0.20 gLip.gGlu⁻¹(Culture n°2, HOU-N2).

3. Résultats

Les figures 2, 3 et 4 présentent l'évolution des différents paramètres mesurés en fonction du temps (Fig. 2) ou de la biomasse totale, X+lipides (Fig. 3 et 4). Les résultats présentés dans les figures 2 et 3, nous emmènent à formuler les observations suivantes:

1. Une diminution importante de l'eau intracellulaire est observée dès le début de l'accumulation en lipides (Fig. 3).
2. D'un point de vue massique, les pertes d'eau intracellulaire sont beaucoup plus élevées que le gain en lipides (Fig. 3).
3. L'installation de la limitation se traduit par une diminution moyenne de 10 à 20% de la dimension caractéristique du microorganisme, d_p (diamètre équivalent à une sphère) (Fig. 3).
4. Le comportement rhéologique du surnageant reste identique (proche de l'eau) et n'est pas affecté par l'apport de substrat (condition limitante : glucose résiduel < 5g/L) (Fig. 4).
5. Le comportement rhéologique du milieu est affecté par la concentration en microorganismes lors des phases de croissance (comportement Newtonien avec augmentation de la viscosité apparente, Fig. 4) ce qui est conforme à la littérature scientifique.
6. De manière plus surprenante, l'accumulation de lipides intracellulaires affecte aussi le comportement rhéologique du milieu ce qui se traduit par un comportement rhéologique singulier à forte

concentration (caractère rhéofluidifiant >90g/L, Fig. 4).

4. Conclusion

La phase d'accumulation des lipides intracellulaires se traduit par une modification morphologique du microorganisme (forme et dimension) et par une perte significative d'eau intracellulaire.

Le comportement rhéologique du milieu semble affecté par la concentration en microorganismes. En revanche, une évolution notable du comportement rhéologique : augmentation de la viscosité apparente, passage d'un comportement Newtonien à un comportement rhéofluidifiant, a été observé en phase d'accumulation en lipides et pour des valeurs de biomasse vraie (X) constantes.

Ce point soulève de nombreuses interrogations afin de comprendre : Comment une accumulation intracellulaire peut-elle affecter le comportement rhéologique du milieu (fraction volumique en particule constante)? Quelle sont les conséquences de la phase de limitation sur les propriétés mécaniques des microorganismes (renforcement des parois cellulaires et sous quelle forme)? Le comportement singulier observé est-il spécifique de la souche utilisée, *Rhodotorula glutinis*?



Photo 1 : Illustration des corps lipidiques formés à l'intérieur du microorganisme, *Rhodotorula glutinis* (Hou-N2, $t=41h$, 30%g lipide/gms).

Remerciements

Les auteurs remercient la région Midi-Pyrénées pour le soutien financier de ces travaux.

[1] Cescut J., Fillaudeau L., Blanc Ph., Nicaud J.M., Molina-Jouve C., Uribellarea J.L., Alternative pathway for the synthesis of energetic molecules : profile modulation of fatty acids accumulated during *R. glutinis* fermentation. 15th European Biomass conference & exhibition. ICC, Berlin, Germany, 7-11 May 2007.

[2] Cascaval D., Oniscu C., Galaction A., Rheology of fermentation broths, Influence of the rheological behaviour

Culture n°1 : HOU-N7	Culture n°2 : HOU-N2
Croissance cellulaire: 30°C, pH=5,5	Croissance cellulaire: 30°C, pH=5,5
Accumulation de lipides: 30°C, pH=5,5	Accumulation de lipides: 20°C, pH=5,5
Durée de la culture : 85h	Durée de la culture : 110h
$X_{max} \approx 40-45$ gms/L	$X_{max} \approx 60-65$ gms/L
$X_{max+lipides} \approx 80-85$ gms/L	$X_{max+lipides} \approx 130-135$ gms/L
Lipides max ≈ 50 %g/gms	Lipides max ≈ 53 %g/gms

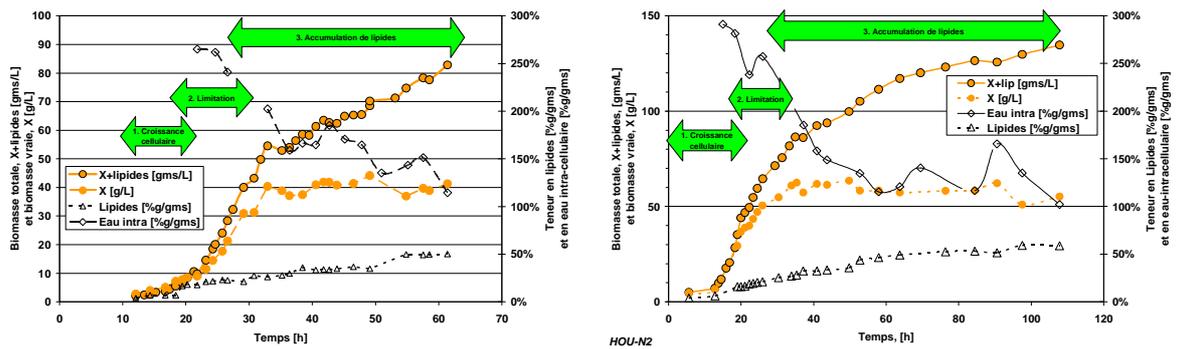


Figure 1 : Evolution de la biomasse vraie (X) et totale (X+lipides), et des teneurs en lipides et en eau intracellulaire en fonction du temps pour les différentes phases des cultures.

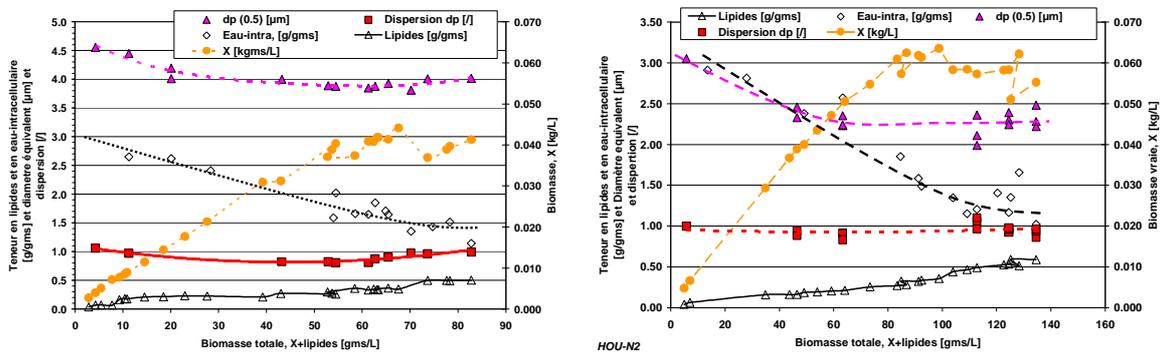


Figure 3: Evolution de la biomasse vraie (X), de la taille moyenne des particules (dp) et de leur dispersion, et des teneurs en lipides et en eau intracellulaire en fonction de la biomasse totale (X+lipides).

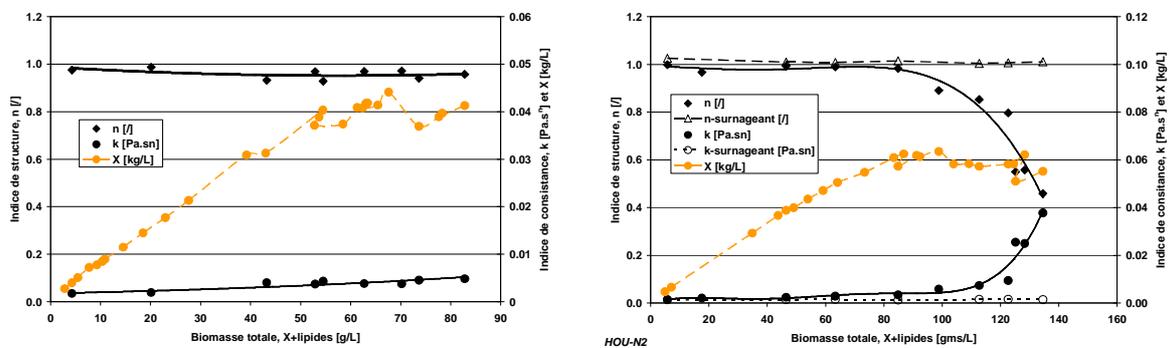


Figure 4: Evolution de la biomasse vraie (X) et du comportement rhéologique du milieu (indice de structure et de consistance, k) en fonction de la biomasse totale (X +lipides).

Propriétés rhéologiques de pâte de farines de blé additionnées de fibres alimentaires.

Maren Ducasse¹, Guy Della Valle, Jacques Lefebvre, Luc Saulnier

INRA, Unité Biopolymères, Interactions et Assemblage (BIA). 44316 Nantes Cedex 03

¹ BioFournil, ZA La Camusiere 49600 Le Puiset Doré

Résumé : Différents types de fibres de blé ont été isolés et caractérisés avant incorporation à de la farine. Lors du pétrissage, la formation de la pâte est d'autant plus rapide que la teneur eau retenue par les fibres est élevée. Les essais harmoniques et de fluage/recouvrance montrent que l'addition de fibres (1%) ne modifie pas le type de comportement de la pâte en cisaillement. Les courbes d'écoulement ajustées, suivant un modèle de Cross, suggèrent que les fibres insolubles se comportent comme des charges vis à vis de la matrice gluten/amidon, alors que les fibres solubles l'affectent peu.

Mots-clé : pâte de farine de blé, fibres, fluage, réseau, charges.

1. Introduction

Les recommandations nutritionnelles des pouvoirs publics préconisent l'enrichissement en « fibres alimentaires » des farines de blé utilisées pour le pain. Ces fibres sont présentes (< 4% au total) dans la partie centrale du grain (albumen, fibres internes) qui constitue les farines blanches couramment utilisées en panification, et dans les fractions de mouture telles que sons et remoulages (fibres externes). Selon leur origine interne ou externe, les fibres ont des compositions et des propriétés différentes, mais sont majoritairement constituées d'arabinoxylanes (AX) [1]. Cet enrichissement éventuel constitue un enjeu important pour la panification. En effet, les étapes de transformation de la farine en pain sont régies par le comportement rhéologique de la pâte depuis le pétrissage jusqu'à la cuisson, afin de générer une texture associant une mie alvéolaire ductile et une croûte dense fragile, acceptable pour le consommateur. Or, la pâte, constituée d'un réseau de gluten enchaissant des grains d'amidon, a un comportement évolutif complexe que l'addition de fibres à des farines usuelles peut modifier considérablement ([2], [3]). Le but de ce travail est d'évaluer les modifications du comportement auxquelles l'addition de fibres modèles peut conduire, afin de comprendre le mécanisme d'actions des différentes sources de fibres (internes ou externes) sur la pâte. Dans une première étape, nous nous sommes focalisés sur le comportement de la pâte en cisaillement, en raison de l'importance de ce mode déformation lors du pétrissage et de la possibilité

d'effectuer des essais rhéologiques dans des conditions de déformation bien contrôlées.

2. Matériels et méthodes

Des fibres internes solubles (AXs) et insolubles (AXi) ont été isolées à partir de farine de blé par tamisage humide (AXiTH) ou par des traitements enzymatiques (AXiTE) [4]. Par ailleurs des fibres externes ont été obtenues à partir des couches périphériques du grain par des traitements mécaniques (ALEU – ABRA). Ces fibres ont été caractérisées pour leurs propriétés d'hydratation (gonflement et capacité de rétention d'eau) et leur teneur en AX Table 1.

Table 1 : principales caractéristiques des fibres utilisées

(mL/g)	Fibres internes		Fibres externes	
	AXiTE	AXiTH	ALEU	ABRA
Gonflement	14	36	8	7
Rétention	10	14	5,7	5,3
AX (%)	30	37	35	43

A une farine de blé CapHorn (teneur en eau initiale MC=13%, protéines 10,5%), utilisée pour la panification française, des quantités variables (1 à 9%) de ces différentes types de fibres sont ajoutées pour former une pâte avec 66% d'eau et 1,8 % sel. Le mélange (2g de farine) est mélangé au Mixograph, pétrin à aiguilles au mouvement planétaire et la courbe de consistance enregistrée (Fig.1), notamment le

temps nécessaire pour atteindre un pic. Les échantillons ainsi pétris sont disposés sur un rhéomètre plan/plan Rheometrics SR2000, à contrainte imposée, où sont réalisés en séquence deux types de test : (1) un spectre mécanique ($0,06-10^2 \text{ rd.s}^{-1}$) en faible déformation ($\gamma_0=0,1\%$) et (2) un essai de fluage (3h) et recouvrance (10h) ($\sigma=10-10^3 \text{ Pa}$), suivi par une répétition du test (1).

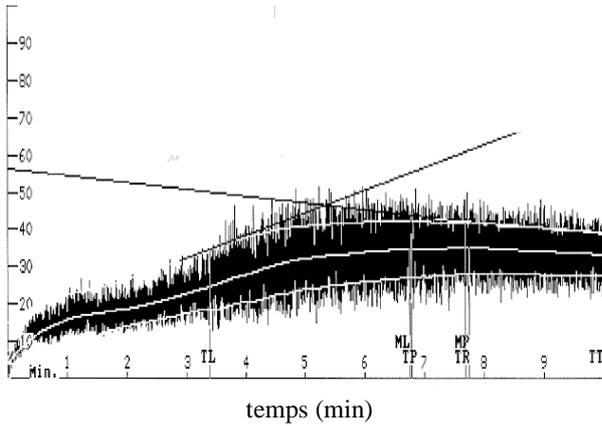


Fig.1 : exemple de courbe de consistance de la pâte en cours de pétrissage au Mixograph.

3. Résultats et discussion

3.1 Effet des fibres sur le pétrissage

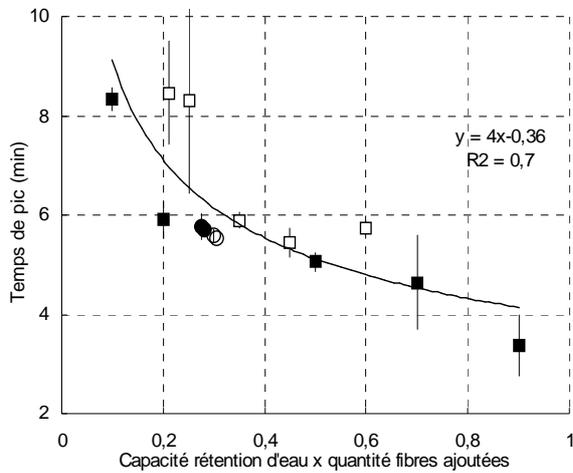


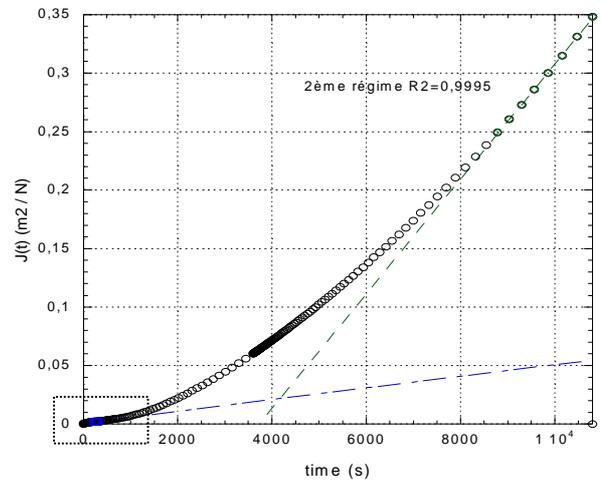
Fig.2 : Variations du pic de consistance des pâtes enrichies en fibres avec leur rétention d'eau, AxiTE (■), AxiTH(○), Aleu (●)Abra (□).

L'addition de fibres modifie l'aptitude au pétrissage de la pâte, évaluée par la baisse du temps de pic au Mixograph, de 8 à 3 min, la valeur la plus faible étant atteinte lorsque 9% d'AXi sont ajoutés. Cependant,

quelle que soit l'origine des fibres, leur taille, teneur en AX et quantité ajoutée, la durée nécessaire pour atteindre le pic est bien corrélée à la quantité d'eau potentiellement retenue par les fibres dans la pâte (mL) (Fig.2). Ce résultat valide, en première approche, les choix des fibres modèles (AXi) et permet de sélectionner des valeurs de quantités de fibres qu'il est réaliste d'ajouter à la farine pour étudier le comportement rhéologique des pâtes, tout en respectant les contraintes imposées par la composition du grain.

3.1 Comportement d'écoulement en fluage recouvrance

(a)



(b)

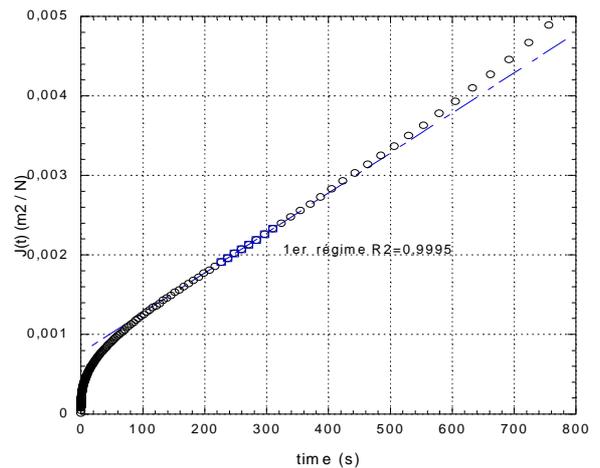


Fig.3 : Exemple de courbe de fluage $J(t)$ pour une pâte additionnée de 1% de fibres insolubles Axi, (a) ensemble de la courbe), (b) aux temps faibles (cadre pointillés). Contrainte de fluage 400 Pa. $T=20^\circ\text{C}$.

Dans un premier temps, 1% de fibres solubles ou insolubles ont été ajoutés à la pâte. Dans l'espace temps étudié, au delà d'une contrainte seuil, variable de 100 à 200 Pa, selon la teneur en fibres, plusieurs régimes d'écoulement pseudo-permanents peuvent être atteints successivement : la viscosité de la pâte dépend clairement de la contrainte imposée et du temps d'application de cette contrainte σ comme le montre la variation de la complaisance, $J(t) = \gamma/\sigma$ (Fig.3a), γ étant la déformation. Ces régimes peuvent être décrits par :

$$J(t) = J_r(t) + t/\eta(t)$$

où η est la viscosité en cisaillement, dont la valeur est beaucoup plus élevée lors du 1er régime (Fig.3b).

3.2 Comportement viscoélastique en régime harmonique

Quelle que soit la teneur en fibres, le comportement de la pâte est non linéaire dès que la déformation dépasse 0,1%, valeur pour laquelle ont été réalisés les essais harmoniques avant et après le test de fluage-recouvrance. Les spectres ainsi obtenus sont tous semblables et correspondent à une partie de la zone de plateau viscoélastique : ils traduisent l'existence d'une structure de réseau transitoire dans cette plage de fréquence (Fig.4).

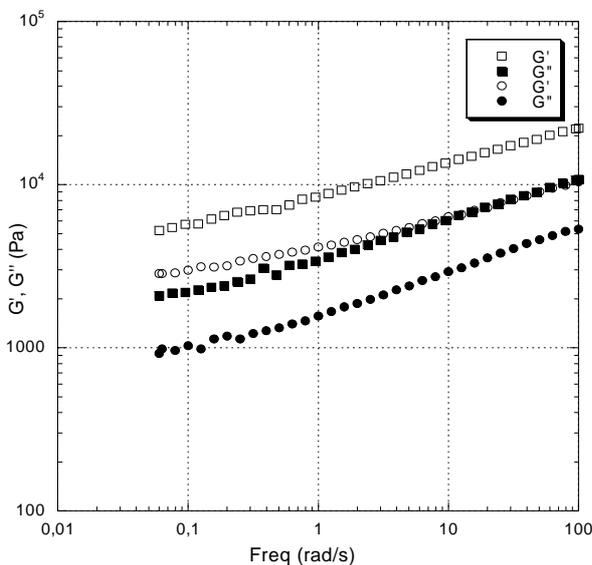


Fig.4 : Spectre mécanique d'une pâte additionnée de 1% de fibres insolubles, avant (\square, \blacksquare) et après (\circ, \bullet) fluage-recouvrance, contrainte appliquée de 1000 Pa. T= 20°C.

En effet, en raison de la création et de la rupture continue de liaisons interprotéines de niveaux

d'énergie variés, la pâte a un comportement rhéologique de réseau élastique transitoire beaucoup plus complexe que celui d'un réseau de polymères.

La comparaison des spectres avant et après l'essai de retard met en évidence les effets induits sur la structure de la pâte par le fluage. Aux faibles valeurs de contrainte, les modifications sont inexistantes ou réversibles. Pour des valeurs de contrainte supérieures, les spectres après fluage ne se superposent pas à ceux initiaux et l'ensemble du plateau visco-élastique est obtenu à des valeurs de G' et G'' jusqu'à 2 fois inférieures après fluage et moins dépendantes de la fréquence (Fig.4). Aux faibles déformations, c'est le réseau de gluten qui est affecté. En revanche l'écoulement, puisqu'il met en mouvement les éléments les uns par rapport aux autres, est susceptible de modifier, en nombre ou en énergie, les liaisons intra gluten et les relations amidon-réseau gluténique. Le réseau s'est affaibli et est devenu moins cohésif, de façon irréversible. Toutefois, ces modifications de spectres surviendraient pour des valeurs de contrainte plus élevées que pour l'apparition des deux régimes d'écoulement permanent durant le fluage : 400 Pa (pâte témoin), 700 Pa (AXi 1%) et 500 Pa (AXs 1%).

3.3 Courbes d'écoulement et rôle des fibres

Les variations de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement sont déterminées pour les trois types de pâtes testées, à partir des données issues de fluage

($\eta, \dot{\gamma}$). les données issues des deux régimes d'écoulement se superposent et conduisent à une courbe unique dans l'intervalle $[10^{-6}, 1 \text{ s}^{-1}]$. Les courbes d'écoulement obtenues après ajout des fibres AXi et AXs, à un taux de 1% du poids de farine, présentant le même aspect que celle de la pâte témoin (Fig.5). Le comportement des pâtes témoin est de type rhéofluidifiant et, aux vitesses de cisaillement faibles ($\dot{\gamma} < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$), la viscosité tend vers le plateau newtonien. Ces trois courbes peuvent être ajustées ($r^2 \approx 0,99$) selon le modèle de Cross :

$$\eta = \eta_0 / (1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0)^n)$$

où η_0 est la viscosité au plateau newtonien, $\dot{\gamma}_0$ la vitesse de cisaillement critique et n l'indice d'écoulement. Ces valeurs sont rapportées en Table 2. La similitude des courbes est confirmée par superposition des courbes en coordonnées réduites. Ce résultat montre que l'addition de fibres ne modifie pas significativement la structure de la matrice amidon/réseau gluten.

Table 2 : Valeurs des coefficients du modèle de Cross pour les pâtes témoin et additionnées de fibres.

	Témoin	AXs	AXi
η_0 (Pa.s)	$7,7.10^6$	$1,5.10^7$	$1,44.10^7$
$\dot{\gamma}_0$ (s ⁻¹)	$1,86.10^{-5}$	$4,7.10^{-6}$	$1,50.10^{-5}$
n	0,87	0,82	0,88

La variation des coefficients (Table 2) suggère que l'addition de fibres solubles améliorerait la stabilité de la pâte lors des phases de repos, puisque la viscosité aux faibles vitesses est accrue, sans modifier son aptitude à l'écoulement.

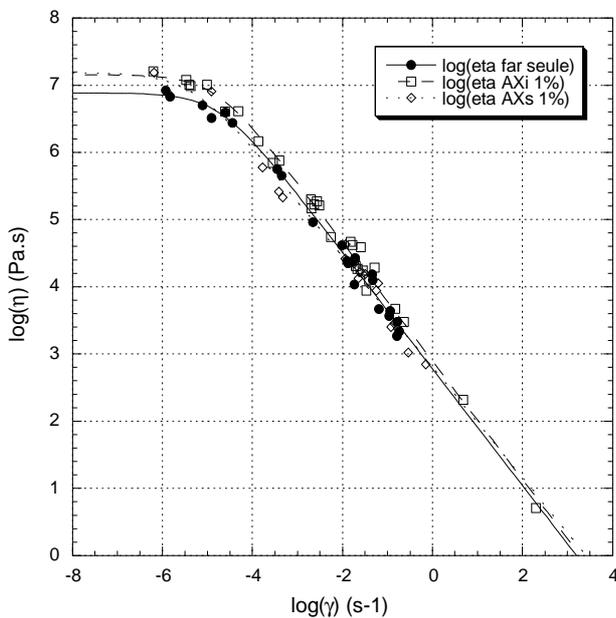


Fig.5 : Courbes d'écoulement de la pâte (●), additionnée de 1% de fibres solubles (◊) ou insolubles (◻), ajustées par la loi de Cross.

En revanche, l'addition de fibres insolubles a un effet contraire en accroît la consistance de la pâte, ce qui suggère un comportement de charges. Dans les deux cas, ni la compétition pour l'eau des fibres vis à vis de la matrice gluten/amidon, ni la création de réseau protéines/fibres solubles ([5]) ne semblent être impliquées sur le comportement en cisaillement des pâtes enrichies en fibres .

4. Conclusion

Une démarche d'étude de l'effet des fibres sur le comportement rhéologique de la pâte a été entreprise en s'appuyant sur des essais harmonique et de fluage-recouvrance appliqués à des pâtes additionnées de fibres modèles. Elle permet de déceler des effets dépendant de la solubilité de ces fibres, sans modification notable du type de comportement global, aux faibles et grandes déformations, régi par le réseau transitoire gluten. Ces travaux seront ensuite poursuivis en élargissant la gamme d'addition de fibres, solubles et insolubles, par des mesures en mode de déformation bi-élongationnel (LSF), des tests de micro-panification complétés par l'analyse d'images, afin de confirmer ces tendances, prévoir leur impact sur l'alvéolation et de suggérer les voies d'amélioration des procédés.

Remerciements

Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du programme de Recherches en Alimentation INRA « Amélioration de la Qualité Nutritionnelle du Pain » et ont reçu le concours de la Sté BioFournil pour la thèse Cifre de M. Ducasse.

- [1] Saulnier, L., Sado, P.-E., Branlard, G., Charmet, G., Guillon, F., 2007. Wheat arabinoxylans: Exploiting variation in amount and composition to develop enhanced varieties. *J. Cereal Sci.* In Press, Corrected Proof available on line 10 July 2007.
- [2] Lefebvre, J. An outline of the non-linear viscoelastic behaviour of wheat flour dough in shear. *Rheol. Acta*, 45, 525-538 (2006).
- [3] Rouillé, J., Bonny, J.M.; Della Valle, G.; Devaux, M.-F.; Renou, J.P. Effect of flour minor components on bubble growth in bread dough during proofing assessed by magnetic resonance imaging. *J. Agric. Food Chem.*, 53, 3986-3994 (2005).
- [4] Faurot, A.L., Saulnier, L., Berot, S., Popineau, Y., Petit, M.D., Rouau, X., Thibault, J.F. Large-Scale Isolation of Water-Soluble and Water-Insoluble Pentosans from Wheat-Flour. *Lebensm.-Wiss. & Technol.* 28, 436-441 (1995).
- [5] Wang, M., Hamer, R.J., van Vliet, T., Ougdenoeg, G. Interaction of water extractable pentosans with gluten protein: effect of dough properties and gluten quality. *J. Cereal Sci.* 36, 25-37 (2002).

Suivi de l'évolution de la structuration des pâtes au cours du pétrissage et du repos par rhéologie et résonance paramagnétique électronique

S. Davidou^{1a}, C. Michon^{1c}, P. Roussel², A.M. Riquet^{1b}

1 UMR 1211 Science de l'Aliment et de l'Emballage, Cnam^a, INRA^b, AgroParisTech^c, F- 91 300 Massy,

2 Polytech'Paris – UPMC, F- 75 252 Paris Cedex 5

Résumé : Des pâtes de qualité boulangère ont été étudiées par une méthode de rhéologie en régime dynamique d'une part, et par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE), d'autre part. Les effets du pétrissage et du temps de repos après pétrissage ont été suivis. Après avoir déterminé sensoriellement la zone de temps de pétrissage optimal (5 à 6 minutes), nous avons constaté que les pâtes sous - pétries, correctement pétries et sur - pétries peuvent être discriminées tant par leur niveau de G' et $\tan \delta$ juste après le pétrissage, que par leurs évolutions au cours du repos. L'utilisation d'une sonde paramagnétique 2,2,6,6- tétraméthylpiperdin-1-oxyl (tempo) capable de se répartir dans des milieux de polarités différentes a permis de mettre en évidence la formation d'un environnement hydrophobe au cours des 3 premières minutes de pétrissage. Aucun changement de viscosité de l'environnement de cette sonde au cours du pétrissage n'a pu être observé. Cette sonde, généralement utilisée pour sa stabilité, s'est avérée être un marqueur de la réactivité du milieu : cette dernière est maximale aux alentours de 5 minutes de pétrissage.

Mots-clé : pâte de farine, pétrissage, viscoélasticité, RPE.

1. Introduction

Du pétrissage à la cuisson, les propriétés rhéologiques de la pâte influencent son comportement et contribuent à la structure du produit fini [1]. Le pétrissage est une étape clef du processus de panification car il conditionne la réussite des étapes ultérieures de fermentation et de cuisson. Le développement d'une pâte type « pâte à pain » nécessite l'établissement de liens covalents entre protéines - le réseau protéique formé est appelé gluten - et/ou d'interactions de faible énergie entre des macromolécules telles que les arabinoxylanes et les protéines. La mise en place de cette structure va entraîner un changement des propriétés rhéologiques de la pâte et se traduire aussi par une diminution de la flexibilité et de la mobilité des macromolécules, une modification de la répartition de l'eau dans le milieu ainsi qu'une modification des interactions avec les autres composés intervenant au cours du pétrissage. Les propriétés rhéologiques des pâtes mesurées en régime dynamique sont généralement caractérisées à l'issue du pétrissage lorsque le réseau protéique est déjà bien constitué. Peu d'études concernent leur évolution au cours de sa formation.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet du temps de pétrissage et du temps de repos après

pétrissage sur les propriétés viscoélastiques (niveau macroscopique) de la pâte ainsi que sur les modifications de l'environnement aqueux des macromolécules (viscosité, polarité, niveau moléculaire) qui s'opèrent de façon concomitante. Cette étude a été réalisée par une méthode rhéométrique dynamique en cisaillement rotationnel plan d'une part et par spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) d'autre part.

La RPE, méthode non destructive, a essentiellement été utilisée pour étudier les comportements de l'amidon ou du gluten seul. Pour le gluten, elle a permis de mieux appréhender les changements conformationnels de glutens de différentes compositions [2, 3, 4], ayant subi un traitement thermique [5, 6] ou une dénaturation chimique [3].

2. Matériel et méthodes

2.1 Fabrication des pâtes

Les pâtes ont été fabriquées à partir d'une farine commerciale sans additif (Moulins Soufflets) en utilisant un pétrin micro mixer (TMCO). Elles ont été pétries à 20°C et 85 rpm durant un temps de pétrissage, p , variant de 1 à 9 minutes. Leur teneur en eau est de 44% (g / 100 g de pâte).

2.2 Caractérisation des propriétés viscoélastiques

Les pâtes sont conservées à 20°C dans un récipient fermé durant un temps de repos, r , de 0, 15, 45 ou 60 minutes. Les mesures sont effectuées grâce à un Carrimed CSL2100 (TA instrument, US) à l'aide d'une géométrie plan-plan striée régulée à 25°C. Le gap est fixé à 2000 μm . Les mesures sont réalisées à 1 rad s^{-1} , pour une déformation de 0,03%. Elles débutent après un temps de repos de 5 minutes après la mise en place de l'échantillon sous le corps de mesure.

2.3 Essais en RPE

La pâte n'étant pas naturellement paramagnétique, une sonde radicalaire le 2,2,6,6-tétraméthylpiperdin-1-oxyl ou tempo (Fig.1) est ajoutée à 55 mg de pâte préalablement disposée dans une cellule de mesure RPE en quartz directement après le pétrissage ($r = 0$). La concentration finale en sonde est de $0,23 \mu\text{mole / g}$ farine.

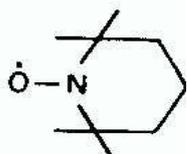


Fig. 1 : 2,2,6,6-tétraméthylpiperidin-1-oxyl ou tempo

Les expériences sont menées à l'aide d'un spectromètre EMX (Bruker).

Les spectres de RPE sont enregistrés dans les conditions suivantes : le champ central est à 3415 Gauss et la largeur de balayage est de 100 Gauss. La fréquence d'irradiation est de 9,8 GHz (bande X), et la puissance de 20 mW. Les spectres sont enregistrés à température ambiante, toutes les 5 minutes pendant 75 minutes afin de vérifier la stabilité du signal.

Les spectres obtenus sont caractérisés par différents paramètres comme le nombre de raies (3 raies pour le tempo), la distance entre les raies (la constante de couplage hyperfin, A_0 , égale à 15 Gauss pour un milieu apolaire et à 17 Gauss pour un milieu polaire), la largeur (ΔH) ou encore l'intensité des raies (I , proportionnelle à la teneur en radical). Ils permettent d'accéder au temps de corrélation rotationnel (τ_c) relié par la loi de Stocke-Einstein à la viscosité (η) du milieu (1).

$$\tau_c = 4 \pi r^3 \eta / (3 k T) \quad (1)$$

$$\tau_c = \Delta H_{+1} * 6,65 * 10^{-10} * ((I_{+1}/I_{-1})^{1/2} - 1) \quad (2)$$

Le tempo peut se répartir dans des milieux de polarités différentes. Dans ce cas, la raie obtenue au haut champ (I_{+1}) peut se dédoubler (Fig. 2). Le coefficient de partage est défini par le rapport $a / (a + p)$, avec a et p , les demi-hauteurs de raie correspondant au signal grand champ du tempo dans les milieux apolaire et polaire respectivement.

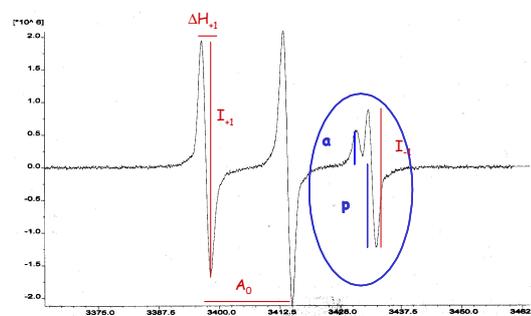


Fig. 2 : Spectre RPE obtenu avec le tempo dans la pâte.

Au cours du temps, les hauteurs de raie diminuent de manière exponentielle (Fig. 3). Les hauteurs des raies obtenues au bas et haut champ magnétique, I_{+1} et I_{-1} respectivement, évoluent de façon similaire au cours de la mesure. L'intensité au faible champ étant plus importante, nous avons donc choisi de travailler avec cette raie (I_{+1}).

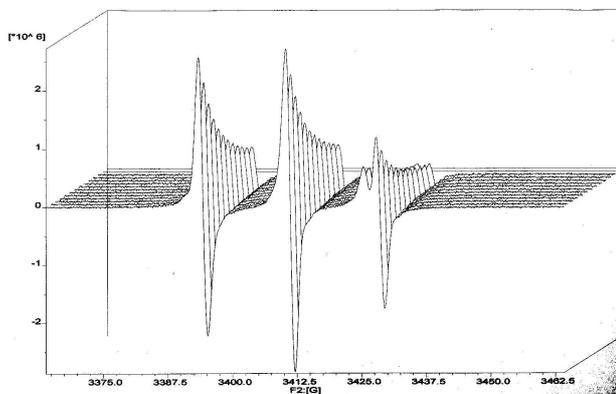


Fig. 3 : Evolution du spectre RPE du tempo dans une pâte pétrie 5 minutes n'ayant subi aucune phase de repos ($p = 5 \text{ min}$, $r = 0 \text{ min}$).

La vitesse de disparition du signal k assimilée à la réactivité du milieu polaire a été évaluée grâce à un modèle exponentiel étiré ajusté à la courbe d'évolution exponentielle de la hauteur de la raie I_{+1}

$$I_{+1} = I_{+1 \text{ à } t=0} * \exp(-k t^n) \quad (3)$$

La hauteur de la raie a été exprimée en % de la hauteur maximale enregistrée pour cette raie.

3. Résultats - discussions

3.1 Evolution des propriétés rhéologiques

La qualité boulangère des pâtes a été évaluée manuellement à l'issu du pétrissage par un expert : entre 1 et 5 minutes de pétrissage, elle est sous pétrie. Sa qualité est optimale entre 5 et 6 minutes. Au-delà, et jusqu'à 8 minutes la pâte a été considérée comme correcte. Dans cette dernière zone de temps de pétrissage, son caractère collant apparaît. Au-delà de 8,5 minutes, la pâte est sur-pétrie. Quel que soit le temps de repos les modules conservatif et dissipatif évoluent dans le même sens, mais le module conservatif (G') évolue de façon plus marquée (Fig. 4a). Les évolutions des propriétés

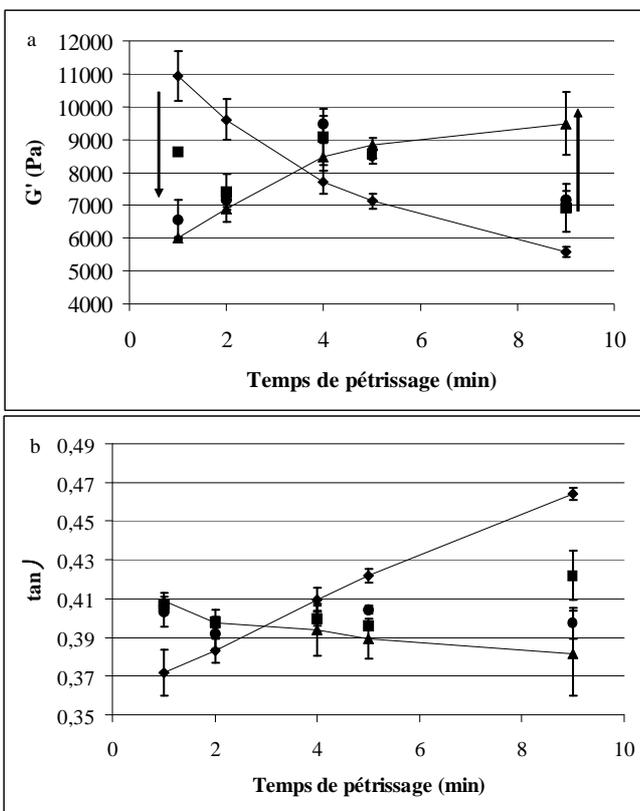


Fig. 4 : Evolution a- du module conservatif (G') et b- du facteur de perte ($\tan \delta$) au cours du pétrissage pour différents temps de repos (\diamond $r = 0$ min, \blacksquare $r = 15$ min, \bullet $r = 45$ min \blacktriangle $r = 60$ min).

viscoélastiques de la pâte au cours du pétrissage sont différentes en fonction de la durée de la phase de repos après pétrissage. L'élasticité de la pâte diminue (G' diminue) directement après le pétrissage ($r = 0$ min) alors qu'elle augmente si $r = 60$ min. Pour les pâtes sous pétries ($p = 1$ et 2 min), G' diminue lorsque le temps de repos augmente et $\tan \delta$ augmente (Fig. 4b). L'énergie mécanique apportée au système ne semble pas avoir permis d'initier la structuration des macromolécules, ou de démarrer les systèmes

enzymatiques l'induisant. Un phénomène de plastification par l'eau est donc observé. Par contre la pâte sur-pétrie ($p = 9$ min) au moins partiellement déstructurée au cours du pétrissage trop long, se restructure au cours du repos (G' augmente et $\tan \delta$ diminue). Sans doute certaines structures détruites au cours du pétrissage se reforment-elles?

Pour les pâtes pétries 4 ou 5 minutes (en début de la zone optimale de pétrissage), les propriétés viscoélastiques n'évoluent pas pour une phase de repos comprises entre 15 et 45 minutes ce qui confirme l'importance d'appliquer un temps de repos d'au moins 15 minutes avant la caractérisation des pâtes [7].

3.2 Structuration et réactivité du milieu ($\alpha = 0$ min) évaluées par RPE

Les valeurs du temps de corrélation rotationnel et du coefficient de partage ne varient pas avec le temps de pétrissage : l'environnement de la sonde dans la milieu polaire n'est donc pas modifié. Sa petite taille pourrait expliquer cette observation. Afin de mieux visualiser les changements induits par les modifications structurales des macromolécules dans la phase aqueuse, il est envisageable d'utiliser une sonde plus volumineuse, ou encore de fixer de façon covalente un radical sur les macromolécules, comme le gluten.

L'évolution de la hauteur de la raie correspondant au signal de la sonde dans le milieu apolaire "a" (exprimée en % de la hauteur maximale enregistrée pour cette raie) permet de déterminer le temps nécessaire à la formation du milieu polaire dans la pâte (Fig. 5).

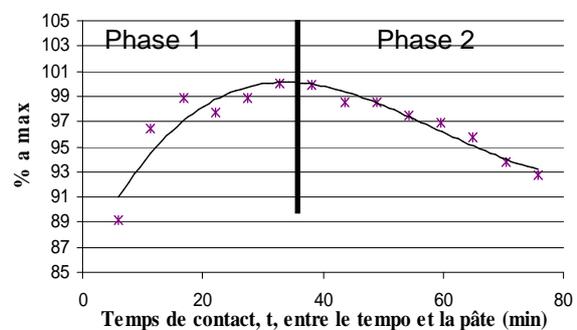


Fig. 5 : Evolution de la hauteur de la raie a au cours du contact entre le tempo et la pâte.

La phase 1 au cours de laquelle la hauteur de la raie augmente est associée à l'inclusion de la

sonde dans la phase apolaire. Lorsque cette dernière est achevée, la sonde est relarguée dans le milieu polaire : ceci est lié au phénomène de partition de la sonde. Lorsque sa teneur diminue dans le milieu apolaire, elle diffuse du milieu apolaire vers le milieu polaire. Lorsque seule la phase 2 est observée lors de la mesure, ceci indique que la phase apolaire est complètement formée lors du pétrissage, avant l'injection de la sonde dans la pâte.

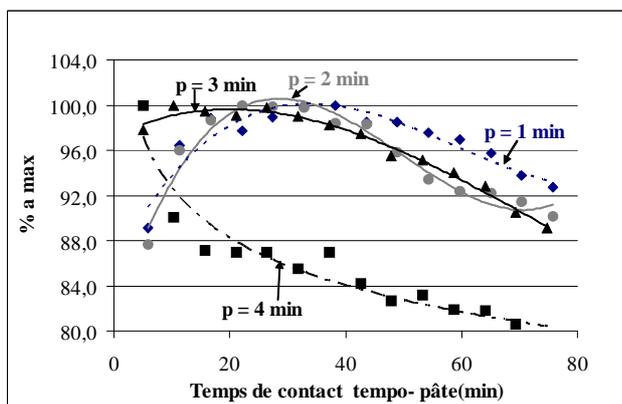


Fig. 6 : Evolution de la hauteur de la raie *a* correspondant au milieu apolaire au cours du contact entre le tempo et la pâte pour des temps de pétrissage de 1 à 4 minutes (◆ *p* = 1 min, ● *p* = 2 min, ▲ *p* = 3 min, ■ *p* = 4 min).

L'évolution de la hauteur de la raie "*a*" comporte les 2 phases jusqu'à 3 minutes de pétrissage (Fig. 6) : la phase apolaire se forme donc au cours des 4 premières minutes de pétrissage.

La quantité de sonde dans le milieu polaire diminue exponentiellement au cours de la mesure (Fig. 3). L'extinction du signal est expliquée par la perte du caractère radicalaire de la sonde que l'on peut attribuer à la réactivité du N—O[•], par exemple avec d'autres espèces radicalaires. La fig. 7 montre que la vitesse de réaction (*k*) de la sonde introduite dans la pâte directement après pétrissage dépend du temps de pétrissage : la réactivité est faible en dessous de 3 minutes de pétrissage, c'est-à-dire durant la formation du milieu apolaire. Elle est multipliée par 6 entre 3 et 5 min de pétrissage pour diminuer ensuite. La réactivité du milieu polaire entre 6 et 9 minutes de pétrissage est constante et supérieure à celle observée en début de pétrissage (*p* < 3 min). Elle est maximale au moment où la qualité boulangère de la pâte a été jugée optimale (*p* = 4,5 – 5 min). Cette mesure de réactivité peut être utilisée pour commencer à expliquer l'évolution des propriétés

viscoélastiques de la pâte au cours du pétrissage puis de la phase de repos.

Au début du pétrissage (*p* < 3 min) peu de molécules issues de réactions chimiques ou biochimiques sont formées dans le milieu polaire sous l'effet du traitement mécanique. Ceci pourrait expliquer que lors du repos de la pâte aucun phénomène de structuration ne peut être observé (cf évolution des propriétés rhéologiques).

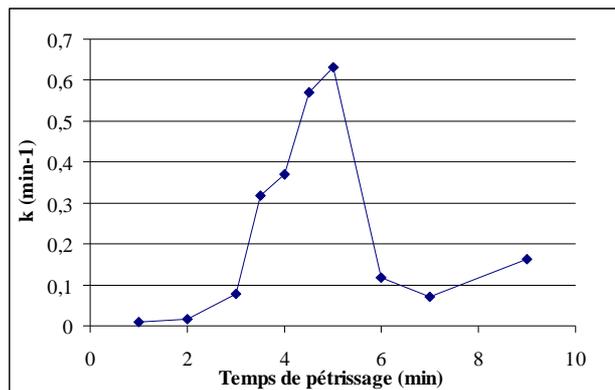


Fig. 7. Evolution de la réactivité du milieu polaire au cours du pétrissage, mesurée sur des pâtes n'ayant pas subi de phase de repos (*r* = 0 min)

Durant cette période, les modifications structurales concernent essentiellement le milieu apolaire. Entre 3 et 5 minutes, les espèces chimiques et biochimiques créées permettent d'obtenir une pâte de qualité optimale dont les propriétés viscoélastiques n'évolueraient pas (*p* = 3 et 4 min) ou peu (*p* = 5 min) au cours de la phase de repos. Au-delà, la pâte comporte des espèces "réactives" dont la présence induit une structuration du milieu au cours de la phase de repos (augmentation de *G'* et diminution de *tan δ*).

4. Conclusion

Les pâtes de qualités boulangères différentes (sous, correctement ou sur-pétrées) ont pu être discriminées par l'évolution de leurs propriétés viscoélastiques au cours de la phase de repos suivant le pétrissage. Entre 15 et 45 minutes de repos après pétrissage, les propriétés viscoélastiques de pâtes évoluent peu : il faut donc travailler en utilisant un temps de repos après pétrissage dans cette gamme pour pouvoir étudier les effets « formule » sans risquer un biais qui serait dû au "temps de pétrissage". Les expérimentations de RPE menées en parallèle des essais rhéologiques ont permis

d'apporter des informations complémentaires sur la structuration de la pâte, et de mieux comprendre l'évolution de son caractère viscoélastique.

Les radicaux nitroxyde généralement utilisés pour leur grande stabilité, se sont révélés être de bons indicateurs de changement structuraux du milieu apolaire contenu dans la pâte, mais aussi des bons marqueurs de la réactivité du milieu. Durant la formation d'un milieu apolaire au sein de la pâte au cours des 3 premières minutes de pétrissage, peu de molécules réactives sont formées dans le milieu aqueux et les évolutions rhéologiques observées au cours de la phase de repos peuvent être attribuées à un phénomène de plastification. Lorsque la pâte est sur-pétrée, la présence d'espèces réactives aboutirait à une restructuration de la pâte. Les modifications des propriétés rhéologiques sont liées aux phénomènes de structuration/déstructuration du gluten. Afin de pouvoir mieux les caractériser, l'étude de l'évolution de son état d'agrégation par CLHP d'exclusion stérique est envisagée. Il serait aussi intéressant de marquer paramagnétiquement le gluten, ou bien d'utiliser des marqueurs de phase lipidiques. Les essais RPE permettraient alors de mieux décrire les phénomènes de structuration observés sur le milieu apolaire durant les 3 premières minutes.

5. Bibliographie

- [1] Bloksma, A.H. Rheology of the breadmaking process. *Cereal Foods World*, 35, 228-236 (1990).
- [2] Hargreaves, J. Le Meste, M. Cornec, M. et Popineau, Y. Electron spin resonance studies of wheat protein fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 42, 2698-2702 (1994).
- [3] Hargreaves, J. Popineau, Y. Marion, D. Lefebvre, J. et Le Meste, M. Gluten viscoelasticity is not lipid mediated. A rheological and molecular flexibility study on lipid and non prolamin protein depleted glutes. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 1170-1176 (1995).
- [4] Hargreaves, J. Popineau, Y. Cornec, M. et Lefebvre, J. Relations between aggregative, viscoelastic and molecular properties in gluten from genetic variants of bread wheat. *International Journal of Biological Macromolecules*, 18, 69-75 (1996).
- [5] Pearce, L.E. Davis, E.A. Gordon, J. et Miller, W.G. ESR studies of isolated gluten systems. *Cereal Chem.* 65, 55-58 (1988).
- [6] Hargreaves, J. Popineau, Y. Le Meste, M. et Hemminga, M.A. Molecular flexibility in wheat gluten proteins submitted to heating. *FEBS Letters*, 372, 103-107 (1995).
- [7] Berland, S. Etude rhéologique et calorimétrique de l'influence des traitements de congélation – décongélation sur les propriétés de la pâte de farine de blé. ENSIA, PhD Thesis, Massy, France (1993).

Etude expérimentale de l'évolution des propriétés rhéologiques de matériaux naturels vaseux en phase de consolidation

Y. Mélinge⁽¹⁾, P. Laguionie⁽¹⁾, B. Vincent⁽²⁾, C. Lanos⁽¹⁾

⁽¹⁾ : LGCGM - EA 3913 – Equipe Matériaux et thermique de l'habitat – INSA/IUT Rennes
20 Av des Buttes de Coësmes – CS 14315 – 35043 Rennes cedex

yannick.melinge@insa-rennes.fr

⁽²⁾ : IFREMER - Technologie des pêches – Centre de Brest – BP70 – 29280 Plouzane

Résumé : Nous étudions, en condition laboratoire, les propriétés d'évolution de matériaux vaseux formant un massif de sol. Une cinétique de consolidation est décrite expérimentalement par l'évolution de la contrainte limite de cisaillement, de l'état hydrique et de la taille des grains. La mise en œuvre du massif est obtenue par la sédimentation de mélanges liquide solide dans une colonne fluide au repos

Mots-clé : Mélanges liquide solide évolutifs, vases naturelles, rhéologie, rhéométrie, consolidation et structuration de mélanges

1. Introduction

Dans cet article, nous étudions les propriétés d'évolution de matériaux vaseux, issus du milieu marin en phase de consolidation. On distingue une caractérisation du milieu en phase liquide, l'identification de la transition liquide solide et l'étude de la cinétique d'évolution vers un milieu pseudo solide.

Dans un contexte de sédimentation d'un mélange liquide solide dans une colonne fluide au repos, l'équivalent d'un massif de sol est reconstruit. Au cours du temps, de part la nature des matériaux et les interactions chimiques et mécaniques, les propriétés de tels mélanges évoluent. Toutefois, dans cette étude, seule l'évolution des propriétés du massif est étudiée. Ce type de scénario est retenu pour étudier l'impact environnemental de campagnes de pêches au moyen de chaluts, dont le passage induit la mise en suspensions d'une partie du massif. Pour cette dernière illustration, il convient d'être en mesure de prévoir la durée nécessaire au milieu pour oublier la sollicitation. En outre, ce scénario permet d'étudier le caractère variable de l'érosion de tels mélanges par un écoulement et apporte un complément aux résultats proposés dans [1], [2].

L'étude est composée de deux parties qui permettent d'aboutir à l'identification de la cinétique de consolidation des mélanges liquide solide assimilables à un massif de sol.

- En phase liquide, les propriétés rhéologiques des suspensions sont, tout d'abord, étudiées au moyen d'une approche multi échelles où l'on discerne la structuration sous champ de cisaillement et l'influence de la fraction volumique solide. Ces mélanges présentent un comportement de type visqueux ou viscoplastique. L'identification des interactions granulaires est également

étudiée. Ces travaux sont réalisés à partir de mélanges pour lesquels l'activité chimique est peu développée. Cet état de la matière constitue une référence dans la recherche de la cinétique de structuration du massif en phase de consolidation.

- Les propriétés de consolidation du massif résultant d'une sédimentation naturelle de la suspension non newtonienne au cours d'une durée limite de six mois sont ensuite étudiées. L'analyse rhéologique du massif est réalisée expérimentalement au moyen d'un scissomètre modifié. L'analyse de la distribution de la contrainte limite de cisaillement, des tailles de grains, de la fraction volumique solide au sein du massif et leur suivi au cours du temps permet de décrire en condition isotherme la cinétique de structuration des mélanges. Compte tenu de l'évolution de l'état hydrique au cours de la consolidation de la distribution des tailles, de la nature des matériaux, la contribution mécanique de la phase de consolidation est finalement dissociée des propriétés mécaniques de ces mêmes mélanges assimilés à des mélanges « au jeune âge ».

2. Matériaux utilisés, moyens expérimentaux et protocoles de mesure

2.1 Matériaux utilisés

Les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude sont similaires à ceux présentés dans [3].

2.2 Moyens expérimentaux

2.2.1 Comportement rhéologique à l'état liquide

L'identification du comportement rhéologique à l'état liquide et au jeune âge est réalisée avec les moyens expérimentaux décrits dans [3]. Toutefois, un nouveau programme d'essais a été entrepris après avoir apporté

des modifications au système d'asservissement en vitesse de notre rhéomètre. Par ailleurs, les nouveaux essais sont menés avec une cellule plan/plan rugueuse afin d'étudier les risques de glissement aux parois.

2.2.1 Comportement des mélanges en cours de structuration/consolidation

Pour rendre compte expérimentalement du degré de structuration des mélanges sédimentés au cours de la consolidation, nous identifions localement au sein du massif, un seuil limite de cisaillement. L'évolution en fonction de l'enfoncement est mesurée au moyen d'un scissomètre modifié. Celui-ci est composé d'un rhéomètre RS220 Brookfield associé à un texturomètre TAXT2. L'outil utilisé est composé de quatre pales à 90°. La vitesse de rotation est constante à 0,05 tr/min pour reproduire des conditions de cisaillement quasi-statiques.

2.3 Protocoles expérimentaux

2.3.1 Etude des mélanges à l'état liquide

Le nouveau programme expérimental suit le même protocole que dans [3] afin d'identifier pour chaque mélange et chaque famille de suspension, l'influence de la vitesse de déformations et de la fraction volumique solide. Seules les courbes de restructuration après application d'un pré-cisaillement sont retenues pour l'identification du comportement rhéologique des mélanges. Le principe de décomposition du matériau initial en différentes fractions granulométriques tronquées est maintenu et complété. Ainsi, on distingue la caractérisation dans un repère (τ, γ, ϕ) des courbes granulométriques bornées entre 0-800 ; 0-630 ; 0-400 ; 0-250 ; 0-160 ; 0-125 ; 0-80 ; 0-63 ; 0-45 μm . Ce principe de décomposition permet d'analyser le rôle des tailles de grains, la nature des matériaux par la probabilité de présence. Chaque rhéogramme, de ce programme expérimental, est bien représenté par un modèle d'Hershell-Bulkley.

2.3.2 Etude des mélanges en cours de structuration/consolidation

Chaque mélange est réalisé par un dosage fixe de matériaux solides et d'eau courante placée à température ambiante dans une colonne de sédimentation à faible hauteur de chute (200mm). Deux périodes de brassage vertical séparées d'une période de repos assurent une homogénéisation de la phase solide au sein de la colonne et la dissipation des gaz. Au terme de la période de brassage, la colonne est placée en dessiccateur étanche à température ambiante pendant les périodes de vieillissement de 1, 2, 4, 9, 14 et 24 semaines. Après 10h de repos, la colonne a entièrement sédimenté et on distingue un massif d'une épaisseur voisine de 40 mm, d'allure stratifiée que la chute entravée des grains impose.

Au terme de chaque période de vieillissement, chaque colonne est caractérisée par l'évolution de la contrainte limite de cisaillement comme une fonction de l'enfoncement ; l'interface fluide-sédiments sert d'origine au repère. Dans cette étude, on néglige la variation de hauteur du cake. L'outil scissométrique est enfoncé à hauteur imposée et le moment limite à la rupture de la zone de matériau circonscrite à l'outil est recherché. L'essai est répété en modifiant la profondeur d'enfoncement de l'outil. Finalement, la distribution de contrainte limite de cisaillement est obtenue par la résolution de l'équation (1).

$$\tau_{moyen} = \frac{1}{h} \int_0^h \tau(z) dz \quad (1)$$

avec h , la profondeur d'enfoncement de l'outil et z , l'axe vertical du repère d'étude.

L'état hydrique du cake est identifié en pratiquant des micros carottages dans le cake. La décomposition de la carotte en tronçons permet d'évaluer la distribution de la fraction volumique solide par double pesée. L'éventuel gonflement des argiles est négligé dans ce travail. Chaque tronçon subit, finalement, une analyse granulométrique.

3. Etude du comportement rhéologique des mélanges à l'état liquide

3.1 Evolution de la contrainte limite de cisaillement en espace et en temps

Compte tenu des objectifs de l'article, seuls les résultats obtenus pour le seuil limite de cisaillement sont présentés sur la figure 1. On remarque que le seuil est lié fonctionnellement à ϕ et ce quel que soit le type de suspension analysé. La modélisation peut être réalisée au moyen du modèle de Legrand (2).

$$\tau_0 = \tau_0^* . Exp^{A\phi} \quad (2)$$

avec τ_0 , la contrainte limite de cisaillement et τ_0^* et A , des constants à définir en fonction des matériaux et de leurs dimensions caractéristiques. Ce modèle présente un caractère divergent du seuil à mesure que la fraction volumique solide augmente, qui représente bien le contexte de caractérisation expérimental. Par ailleurs, on note que la réduction de la courbe granulométrique et, par conséquent, la diminution du diamètre moyen des grains de la phase solide a un effet important sur l'évolution de la contrainte limite de cisaillement en fonction de ϕ . Un point important, est la possibilité de décrire l'évolution du seuil de cisaillement en fonction de la fraction volumique solide au moyen d'une courbe maîtresse. En effet, si on opère un glissement global de chaque courbe d'une valeur $\Delta\phi$ selon l'axe des ϕ vers une courbe de référence, on note qu'une description unique est possible dans le plan

$\tau-\phi$. La courbe de référence retenue correspond à la courbe granulométrique réduite (0-125 μm) de diamètre moyen de 53,8 μm . Les valeurs de $\Delta\phi$ sont présentées comme une fonction du diamètre moyen des grains qui composent les matériaux de chaque courbe granulométrique jusqu'à 125 μm . La possibilité d'opérer ce glissement global montre que le seuil est dominé par la frange granulométrique bornée à 45 μm qui agit comme le rôle d'un liant qui prédomine les compositions. Toutefois, de part la composition minéralogique des matériaux, il paraît évident que ce liant doit être borné en taille par les limons. Le principe d'équivalence que révèle la courbe maîtresse montre que les grains de dimensions supérieures agissent comme des inclusions granulaires. Au-delà de la courbe granulométrique bornée à 125 μm , il convient toujours d'appliquer un glissement global mais qui est indépendant de la taille des grains et positif. Cela tient vraisemblablement à la faible représentativité de ces classes granulaires. Le caractère positif, de valeur difficilement négligeable peut trouver une explication par l'enrobage des grains par des fines au moment du séchage. L'évolution de $\Delta\phi$ est modélisée comme une fonction du diamètre moyen :

$$4,3\mu\text{m} \leq d_{\text{moy}} \leq 53,8\mu\text{m} : \Delta\phi = 100 - 99,82d_{\text{moy}}^{44.10^{-5}},$$

$$d_{\text{moy}} > 53,8\mu\text{m} : \Delta\phi = Cte = 0,015.$$

Finalement, la courbe maîtresse peut être formulée comme suit (3) et tableau 1.

$$\tau_0 = \tau_0^* \text{Exp}(A\phi^*), \text{ avec } \phi^* = \phi + \Delta\phi \quad (3)$$

Tableau 1 : Paramètres de modélisation de la courbe maîtresse

τ_0^*	A	R^2
3,8.10 ⁻⁸	48,41	92,5

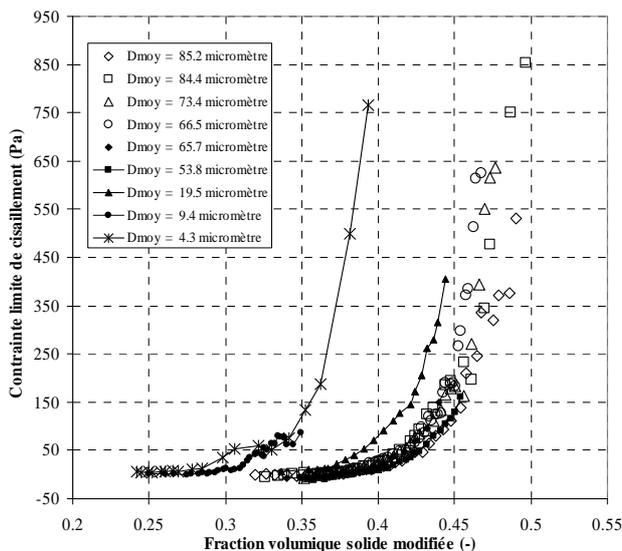


Figure 1 : Evolution du seuil limite de cisaillement en fonction de la fraction volumique solide, pour les différentes courbes granulométriques.

4. Etude de l'évolution du comportement rhéologique des mélanges au cours de la phase de consolidation

La figure 2 regroupe les différentes distributions de la contrainte limite de cisaillement au sein du massif pour les différentes périodes de vieillissement.

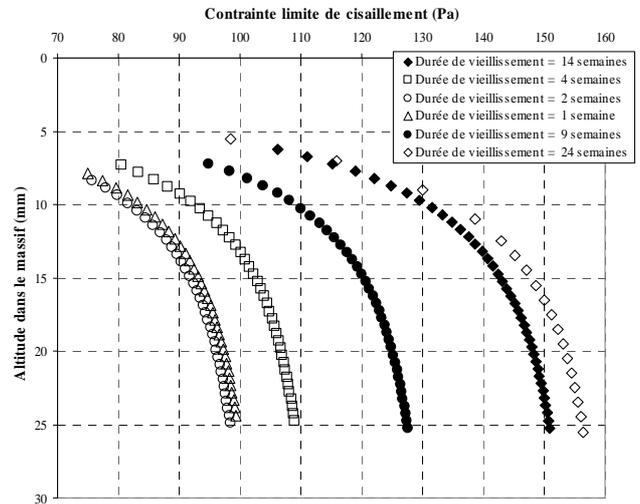


Figure 2 : Evolution de la contrainte limite de cisaillement avec l'enfoncement dans le massif pour les différentes périodes de vieillissement.

Sur cette figure, on note que la contrainte limite est licite pour une profondeur d'enfoncement minimum imposé par la technique expérimentale. En deçà, le schéma de rupture de l'élément de matière circonscrite à l'outil impose une analyse différente de celle pratiquée ici. Par ailleurs, on note que les évolutions sont assez similaires compte tenu du fait d'une évolution quasi linéaire du moment limite de rupture avec l'enfoncement. Les résultats obtenus pour une et deux semaines sont assez similaires, ce qui dénote une faible évolution des propriétés mécanique du mélange. Enfin, une limite dans l'évolution des mélanges semble apparaître après un vieillissement de quatorze semaines. Toutefois une période de vieillissement complémentaire, en cours de réalisation, doit nous permettre de confirmer cette tendance asymptotique.

3.2 Evolution de l'état hydrique en espace et en temps

La figure 3 montre une estimation de l'évolution de la fraction volumique solide au sein des massifs pour les périodes de vieillissement de 2, 4, 9, 14 et 24 semaines. Pour la période d'une semaine de vieillissement, il s'agit d'une extrapolation compte de la difficulté d'extraire une carotte du massif, ce qui suggère une estimation de la transition liquide solide dans le processus en évolution.

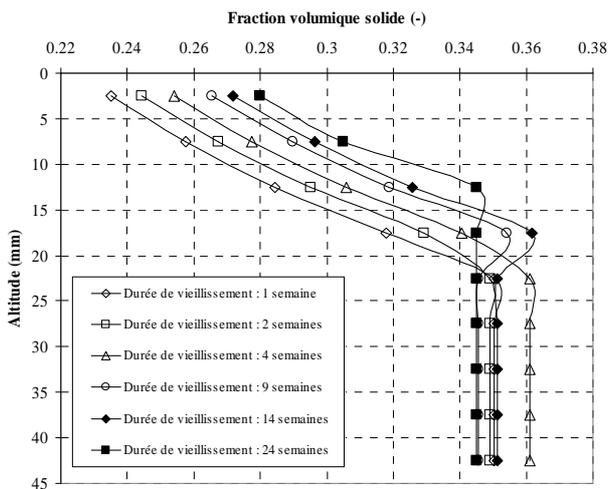


Figure 3 : Evolution de la fraction volumique solide avec l'enfoncement dans le massif pour les différentes périodes de vieillissement.

3.3 Distribution des diamètres de grains au sein du massif

La figure 4 montre l'évolution du diamètre moyen des grains en fonction de l'enfoncement dans le massif. Cette distribution moyenne représentative de tous les mélanges est imputable à la faible hauteur de chute ce qui peut justifier, notamment, le rebroussement de la courbe.

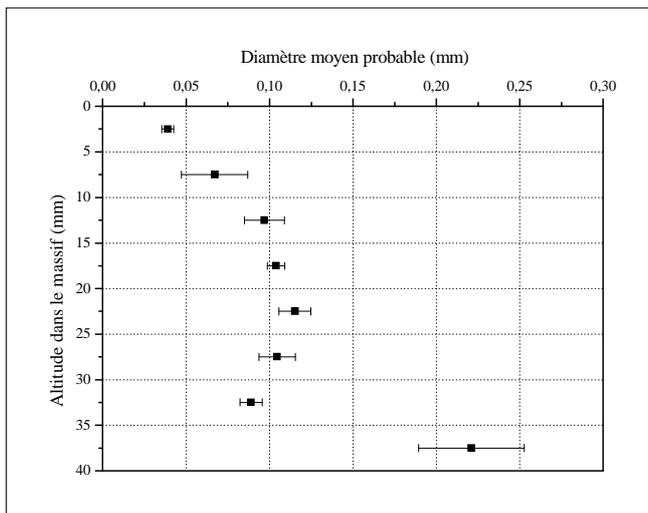


Figure 4 : Distribution moyenne des tailles de grains avec l'enfoncement dans le massif.

5. Mise en évidence de la cinétique de consolidation des mélanges décaétés

Sur la figure 5, est représentée l'évolution de la contrainte limite de cisaillement pour une altitude de 12,5 mm (sous l'interface fluide-sédiments) au cours de temps. Compte

tenu de l'identification de l'état hydrique et de la détermination de la distribution moyenne des tailles de grains, l'évolution de la contrainte de cisaillement pour un même massif, dont la structure pourrait être assimilée à un état liquide, est également présenté. Ce résultat montre que l'essentiel du travail de la consolidation apparaît dès la première semaine, même si on note un doublement de la capacité de résistance au cisaillement entre une et quatorze semaines. A partir de la quatorzième semaine, le comportement asymptotique évoqué précédemment semble caractériser l'évolution du processus dans le contexte de l'étude.

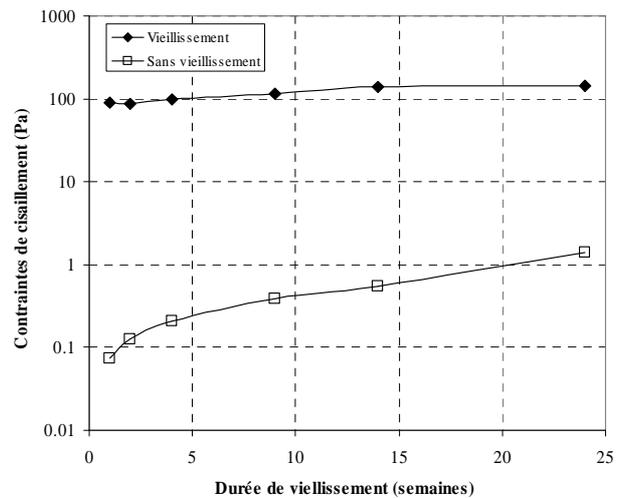


Figure 5: Mise en évidence d'une cinétique de consolidation à l'altitude de 12,5 mm. Distinction de l'état de contrainte entre une structure d'allure solide et son équivalent liquide.

6. Conclusion

Dans cet article, nous avons présenté une méthodologie d'identification du mode de structuration de mélanges liquide solide formant un massif de sol obtenu par sédimentation et dont la cinétique est active durant les six mois d'observation du phénomène.

7. Références

- [1] Mélinge, Y. Laguionie, P. Lanos, C. Crave, A. Penasso, A. Etude des propriétés d'érosion de massifs vaseux en milieu fluvial. *41^{ème} Congrès du GFR* (2006).
- [2] Ternat, F. *Erosion des sédiments cohésifs en auto consolidation*. Thèse de doctorat, Université de Méditerranée (2007).
- [3] Laguionie, P. Mélinge, Y. Lanos, C. Crave, A. Etude du comportement rhéologique multi échelles de mélanges liquide-solide issus du milieu naturel marin. *41^{ème} Congrès du GFR* (2006).

Rhéologie de suspensions de cellules biologiques

A. Jordan¹, A. Duperray² et C. Verdier¹

¹Laboratoire de Spectrométrie Physique UMR5588 (CNRS et Université de Grenoble I), 140 avenue de la Physique, BP87, 38402 Saint Martin d'Hères cedex

²Centre de Recherche INSERM U823 et Université de Grenoble I, Institut Albert Bonniot, BP170, 38042 Grenoble cedex 09

Résumé : Nous étudions les propriétés rhéologiques de suspensions de cellules biologiques, du régime dilué jusqu'à des concentrations élevées. Les propriétés en écoulement mettent en évidence un comportement de fluide à seuil, comme dans le cas du sang. Les propriétés dynamiques font apparaître des régimes élastiques aux concentrations élevées. L'observation du seuil d'écoulement et du module de plateau démontre une variation en loi puissance. Ce comportement peut être décrit en utilisant le modèle de Snabre et Mills (1996) qui permet de prédire la rupture et la formation d'agrégats cellulaires. Les pre-facteurs utilisés dans ce modèle permettent de remonter à l'adhésion intercellulaire et au module élastique des cellules individuelles. Ces résultats sont en accord qualitatif avec la littérature. Par ailleurs ce système modèle devrait permettre de faire le lien entre suspension concentrée et tissu biologique.

Mots-clé : Suspensions, cellules CHO, seuil de contrainte, agrégats, fractal

1. Introduction

Les systèmes biologiques les plus couramment étudiés sont les suspensions cellulaires (sang), les fluides biologiques et les tissus biologiques [1]. Les propriétés en écoulement du sang ont été étudiées à de nombreuses reprises par Chien et ses collaborateurs [2-4] qui ont montré l'existence d'un seuil de contrainte en relation avec l'aggrégation des cellules qui forment des rouleaux. Le modèle de Casson [5] semble donner une bonne explication des courbes d'écoulement obtenues. Des études en cisaillement dynamique ont aussi été suggérées pour séparer les contributions visqueuses et élastiques dans ce système [6], et mettre en évidence l'élasticité des cellules. Récemment, de nouvelles études se sont intéressées au seuil de contrainte [7], à la structuration et à la relation seuil-microstructure [8]. Cependant, peu d'études se sont focalisées sur les autres suspensions cellulaires, en outre la géométrie des globules rouges est très particulière (disque biconcave) et une approche plus générale reste nécessaire pour appréhender les suspensions en régime concentré. Par ailleurs, ces suspensions concentrées se rapprochent du comportement de certains tissus biologiques dès lors que l'on ajoute des fibres de collagène ou d'autres composants de la matrice extracellulaire (MEC). L'objectif de cette étude consiste à déterminer les propriétés rhéologiques et microstructurales d'une suspension cellulaire, de prendre en compte l'influence de la concentration, et de déterminer comment les paramètres rhéométriques (seuil σ_s et module de plateau G_0) varient avec les propriétés intrinsèques des cellules.

2. Approche expérimentale

2.1 Systèmes étudiés

Le système que nous avons choisi d'étudier est une suspension de cellules CHO (Chinese Hamster Ovary) dans un milieu de culture. Ces cellules sont des cellules épithéliales (parfaitement sphériques en suspension dans le milieu de culture) que l'on peut cultiver relativement facilement dans des boîtes de culture (T75) à 37°C et 5% en CO₂. Lorsque ce système est mis en écoulement, il se forme une structure complexe que l'on peut observer en microscopie à contraste de phase. Ici, sur le cliché de la Figure 1, on voit apparaître des agrégats, des cellules isolées, mais aussi des cellules mortes après environ une heure (partie sombre en haut de l'image).

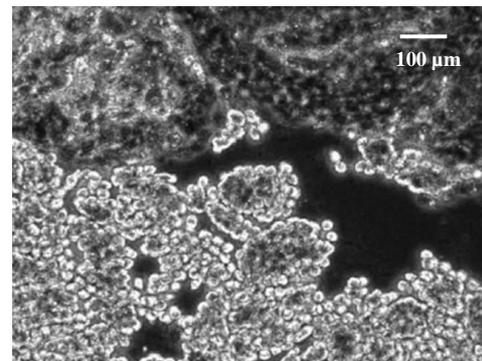


Figure 1. Suspension concentrée de cellules CHO (60%) en écoulement entre lame et lamelle.

Il est donc nécessaire d'étudier ces systèmes sur des échelles de temps courtes en rhéométrie. L'apparition de cette organisation suggère que le système se structure et

se déstructure sous écoulement [8-10]. Nous préparons les systèmes après culture dans des flasques T75 (Figure 2a) et après collecte des cellules (remises en suspension). Puis nous centrifugeons la suspension lentement à 1200 tr/mn pour ne pas abîmer les cellules. Le culot obtenu (Figure 2b) est très concentré et nous pouvons ensuite ajuster la concentration par pipetage du surnageant pour une concentration volumique donnée. Pour cette opération (ici 0.2 ml de cellules seulement), nous avons utilisé 10 flasques.

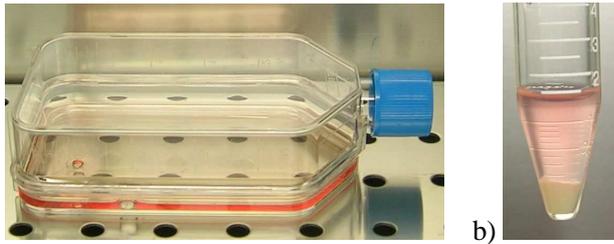


Figure 2. a) Cellules CHO adhérentes dans une boîte de culture type T75 (T=37°C, 5% CO₂). b) Suspension obtenue après centrifugation : environ 0.2 ml de cellules dans le culot.

Les quantités testées sont donc petites et nous utiliserons une géométrie nécessitant des volumes faibles, soit en cône-plan (2°, 60mm) pour les faibles concentrations, mais essentiellement en plan-plan (20mm, entrefer faible variable entre 500µm et 1 mm).

Les essais sont effectués en cisaillement simple (contrainte imposée) et en oscillations, sur un rhéomètre Gemini Bohlin 150 (Malvern).

2.2 Résultats

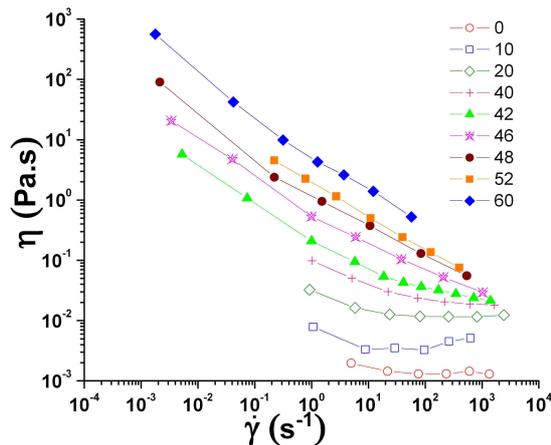


Figure 3. Courbe d'écoulement à différents pourcentages allant de 0 à 60%. La pente des courbes à grand ϕ est proche de 1.

Les premiers résultats concernant la relation entre viscosité η et taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ sont présentés sur la Figure 3, pour différentes concentrations volumiques ϕ . Les résultats sont obtenus dans la gamme allant de 10^{-3} s^{-1} à 10^3 s^{-1} environ. La viscosité augmente très rapidement

aux bas gradients et une pente d'environ -1 est obtenue ce qui correspond à une contrainte constante révélant la présence d'un seuil d'écoulement, comme observé avec le sang [2-4,7-8]. Pour les faibles concentrations, il n'est pas possible d'obtenir de valeurs aux très bas gradients, le régime permanent n'étant pas atteint. Nous avons aussi pris soin d'éliminer l'évaporation et le glissement.

Dans une seconde série d'expériences, les modules de cisaillement dynamiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ ont été déterminés. Aux faibles concentrations, le module G'' est supérieur au module G' , car le système est newtonien. Aux plus grandes concentrations, le système présente un plateau élastique G_0 et les modules sont inversés ($G' > G''$).

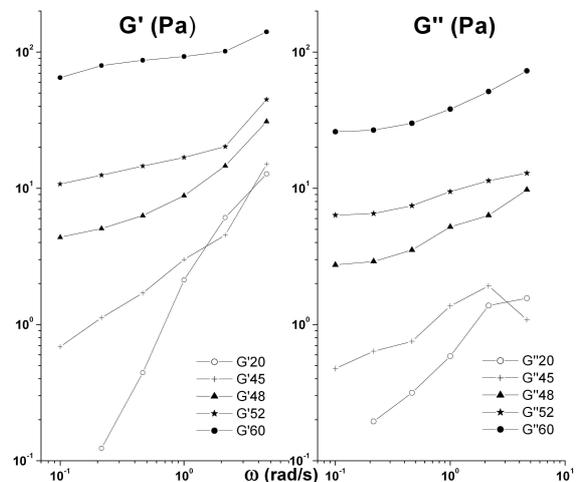


Figure 4. Modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquence, pour des suspensions à 20, 45, 48, 52 et 60%.

La présence de ce phénomène est attribuée au fait que les cellules sont en contact les unes avec les autres à de telles concentrations, et les effets de déformabilité (élasticité) des cellules deviennent importants. Ces effets ont été observés par Thurston sur le sang [6].

3. Modélisation

Nous déterminons dans un premier temps la concentration ϕ_0 critique qui définit l'empilement maximum des cellules dans notre système. Selon Krieger [11], la viscosité peut être donnée par la relation :

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_0}\right)^{-2.5\phi_0} \quad (1)$$

Où η désigne la viscosité newtonienne (lorsqu'elle existe, ici nous prenons le domaine du plateau, Figure 3) et ϕ_0 est la fraction maximale (en général 0.64 ou 0.74 pour les différents réseaux cubiques de particules rigides). A l'aide de cette relation, nous trouvons $\phi_0 = 0,65$.

Ensuite, nous allons déterminer les contraintes seuil correspondant aux différentes concentrations utilisées. La

courbe de la Figure 5 illustre le comportement de la contrainte en fonction du gradient de cisaillement $\dot{\gamma}$. Cette courbe est directement déduite de la Figure 3 et les approximations utilisées sont faites avec un modèle de Herschel-Bulkley $\sigma = \sigma_s + K\dot{\gamma}^n$. Ceci permet de calculer le seuil de contrainte σ_s de manière relativement précise par extrapolation. Des essais avec le modèle de Casson [5] donne des résultats équivalents.

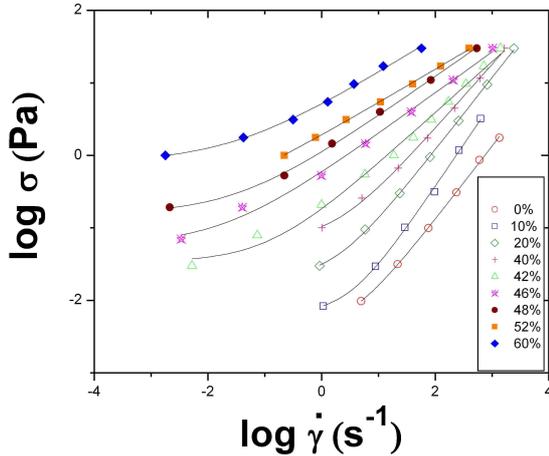


Figure 5. Prédiction du seuil de contrainte σ_s (Pa) à partir du modèle de Herschel-Bulkley aux différentes concentrations

Les études existantes qui s'intéressent aux suspensions de particules (microniques ou colloïdales) sous écoulement sont nombreuses dans la littérature [8-16] et certains auteurs ont proposé de décrire les systèmes en écoulement en considérant les mécanismes de formation et rupture des « clusters » ou agrégats [8,10,13]. Lorsqu'un écoulement est établi, la compétition de ces deux phénomènes (rupture et formation) donne lieu à un équilibre qui permet de déterminer les propriétés (viscosité, etc.) en régime stationnaire, mais les cas instationnaires ont aussi été étudiés. Nous allons utiliser le modèle proposé par Snabre et Mills [8] qui étudie la microstructure d'un système de particules (ici des cellules) et les changements induits par l'écoulement. Notons R_f la dimension typique d'un agrégat et a le rayon d'une cellule (typiquement $a \sim 10 \mu\text{m}$ dans notre cas). Dans le cas d'un système fractal au repos, nous avons [17] :

$$\frac{R_f}{a} = N^{\frac{1}{D}} \quad (2)$$

où N est le nombre d'éléments dans un agrégat et D la dimension fractale. Dans notre cas, les images microscopiques nous montrent que $D \sim 1.95$. Lorsque le système est mis en écoulement (contrainte σ), la relation entre R_f et a proposée [8] est la suivante :

$$\frac{R_f}{a} = \left(1 + \frac{\sigma^*}{\sigma}\right)^m \quad (3)$$

Ici σ^* est une contrainte typique à déterminer ($\sigma^* = \Gamma/a$, Γ énergie d'adhésion intercellulaire) et m un paramètre de

l'ordre de 0,3-0,5 [8]. Ensuite le concept de milieu effectif est utilisé en introduisant une fraction volumique effective $\phi_A = \phi (R_f/a)^{3-D}$, et la viscosité est donnée en utilisant une formule équivalente à (1) qui est la suivante : $\eta = \eta_0(1 - \phi_A)/(1 - \phi_A/\phi_0)^2$. Ceci donne la loi d'écoulement 1D, que nous ne développons pas plus dans ce contexte. L'avantage de ce modèle est d'en tirer la valeur de la contrainte seuil σ_s qui est :

$$\sigma_s = \sigma^* \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{\frac{1}{m(3-D)}} \quad (4)$$

En utilisant les valeurs de la contrainte seuil d'après les calages de la Figure 5, nous pouvons représenter graphiquement la contrainte seuil σ_s en fonction de la concentration ϕ ce qui donne une droite en échelle logarithmique (Figure 6).

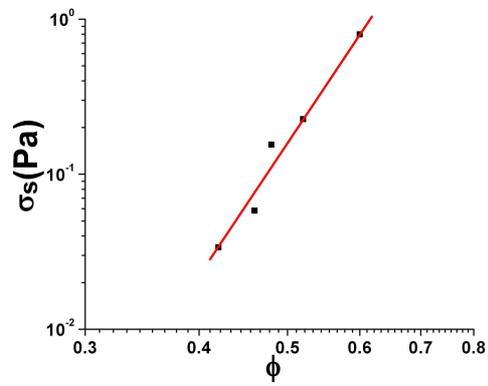


Figure 6. Variation du seuil de contrainte σ_s (Pa) en fonction de la concentration ϕ .

La pente de cette droite vaut environ 8,4, et d'après la valeur de D trouvée précédemment, nous en déduisant une valeur de $m=0,24$. Le pre-facteur nous permet aussi de trouver la valeur de la constante $\sigma^* = 1,4 \text{ N/m}^2$ (ou encore $\Gamma = 1,4 \cdot 10^{-5} \text{ N/m}$).

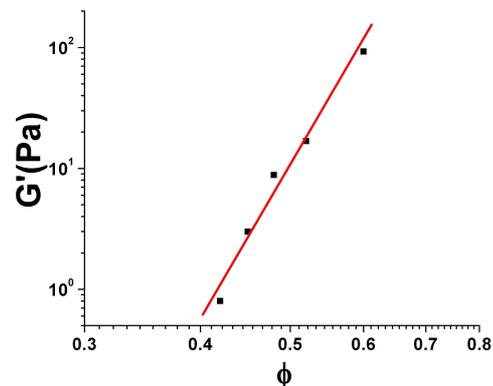


Figure 7. Variation du module de Plateau G' ($\omega=1\text{rad/s}$) en Pa, fonction de la concentration ϕ .

La valeur de l'énergie d'adhésion est de l'ordre de grandeur des valeurs obtenues pour des vésicules [18]. Nous allons maintenant utiliser le même type de raisonnement pour calculer l'évolution du module G' en

fonction de la concentration. Les valeurs de plateau déterminées pour $\omega = 1$ rad/s permettent de tracer cette variation $G_0 = G'(\omega=1\text{rad/s})$ en Figure 7. La loi de variation obtenue donne une relation du même type :

$$G_0 = G^* \left(\frac{\phi}{\phi_0} \right)^{\frac{1}{n(3-D)}} \quad (5)$$

Où l'on a introduit l'exposant n et le module effectif G^* . Le calcul donne une pente de 11,6. Les paramètres restants sont obtenus : $n=0,17$ et $G^*=234$ Pa. Cette dernière valeur donne une estimation du module élastique effectif des cellules $E^*=702$ Pa (en supposant un milieu incompressible), une valeur proche des valeurs obtenues en microrhéologie sur des cellules du même type [19-20]. Ce résultat est bien sûr à relativiser au vu des différences obtenues en microrhéologie par des techniques différentes durant ces dernières années [21-23].

3. Conclusions

Nous avons proposé d'étudier un système cellulaire modèle composé de cellules sphériques déformables. Le comportement est celui d'un fluide à seuil qui présente des effets élastiques aux grandes concentrations ($\phi > 40\%$). Nos résultats ont permis la détermination du seuil d'écoulement σ_s et du module de plateau G_0 . A l'aide du modèle microstructural de Snabre et Mills, nous avons trouvé la loi fractale décrivant la contrainte seuil, et l'avons appliquée au module de plateau. Les paramètres obtenus nous ont permis de remonter à des grandeurs microscopiques, l'énergie d'adhésion Γ et le module élastique E^* des cellules. Ces valeurs sont en accord qualitatif avec la littérature.

Cette approche devrait permettre de trouver des applications dans le cadre des tissus biologiques [1,24] et fournir des paramètres aux théories développées autour de la croissance des tumeurs [25], qui prennent en compte les paramètres déterminés dans cette approche.

Références

[1] Fung, Y.C. *Biomechanics. Mechanical properties of living tissues* (Springer, New-York, 1993).
 [2] Chien, S., Usami, S., Dellenback, R.J., Gregersen, M.I. Blood viscosity: influence of erythrocyte deformation. *Science*, 157, 827-829 (1967).
 [3] Chien, S., Usami, S., Dellenback, R.J., Gregersen, M.I., Nanninga, L.B., Mason-Guest, M. Blood viscosity: influence of erythrocyte aggregation. *Science*, 157, 829-831 (1967).
 [4] Chien, S., Usami, S., Taylor, H.M., Lundberg, J.L., Gregersen M.I., Effects of hematocrit and plasma proteins on human blood rheology at low shear rates. *J. Appl. Physiology* 21, 81-87 (1966).
 [5] Casson, N. A flow equation for pigment-oil suspensions of the printing ink type, chap. 5, 84-104 (Pergamon, London, 1959).

[6] Thurston, G.B. Viscoelasticity of human blood. *Biophys. J.* 12, 1205-1217 (1972).
 [7] Picart, C., Piau, J.M., Galliard, H., Carpentier, P. Human blood shear yield stress and its hematocrit dependence. *J. Rheol.* 42, 1-12 (1998).
 [8] Snabre, P., Mills, P. I. Rheology of weakly flocculated suspensions of rigid particles, *J. Phys. III. France*, 6, 1811-1834 (1996).
 [9] Snabre, P., Mills, P. Rheology of concentrated suspensions of viscoelastic particles. *Colloids Surfaces. Physicochemical Eng. Aspects* 152, 79-88 (1999).
 [10] Quemada, D. Rheological modelling of complex fluids. I. The concept of effective volume fraction revisited. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 1, 119-127 (1998).
 [11] Krieger, I.M., Dougherty, T.J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Trans. Soc. Rheology*, 3, 137-152 (1959).
 [12] Larson, R.G. *The structure and rheology of complex fluids*, (Oxford University Press, New-York, 1999).
 [13] Coussot, P., Leonov, A.I., Piau, J.M. Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular matrix. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 46, 179-217 (1993).
 [14] Flatt, R.J., Bowen, Yodel P. A Yield Stress Model for suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1244-1256 (2006).
 [15] Laun, H.M. Rheological properties of aqueous polymer dispersions. *Angew. Makromol. Chem.* 124-125, 335-359 (1984).
 [16] Piau, J.M., Dorget, M., Palierne, J.F. Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: Fractal approach. *J. Rheology*, 43, 305-314 (1999).
 [17] de Gennes, P.G. *Scaling concepts in polymer physics* (Cornell University Press, New-York, 1979).
 [18] Canetta, E., Duperray, A., Leyrat, A., Verdier, C. Measuring cell viscoelastic properties using a force-spectrometer: influence of protein-cytoplasm interactions. *Biorheology*, 42, 321-333 (2005).
 [19] Guttenberg, Z., Lorz, B., Sackmann, E., Boulbitch, A. First-order transition between adhesion states in a system mimicking cell-tissue interaction. *Europhys. Lett.*, 54, 826-832 (2001).
 [20] Verdier, C. Review. Rheological properties of living materials: From cells to tissues, *J. Theor. Medicine*, 5, 67-91 (2003).
 [21] Alcaraz, J., Buscemi, L., Grabulosa, M., Trepas, X., Fabry, B., Farré, R., Navajas, D. Microrheology of human lung epithelial cells measured by atomic force microscopy. *Biophys. J.*, 84, 2071-2079 (2003).
 [22] Bursac, P., Lenormand, G., Fabry, B., Oliver, M., Weitz, D.A., Viasnoff, V., Butler, J.P., Fredberg, J.J. Cytoskeletal remodelling and slow dynamics in the living cell. *Nat Materials*, 4, 557-561 (2005).
 [23] Hoffman, B.D., Massiera, G., Citters, K.M.V., Crocker, J.C. The consensus mechanics of cultured mammalian cells. *Proc. Natl Acad. Sci. USA*, 103, 10259-10264 (2006).
 [24] Flaud, P., Quemada, D. A structural viscoelastic model of soft tissues. *Biorheology*, 25, 95-105 (1988).
 [25] Drasdo, D., Höhme, S. A single-cell-based model of tumor growth in vitro: monolayers and spheroids. *Phys. Biol.*, 2, 133-147 (2005).

Mesures rhéologiques sur un biopolymère

C. Nikitine^a, M. Sauceau^a, F. Léonardi^b, E. Rodier^a et J. Fages^a

^a Centre RAPSODEE École des Mines d'Albi, UMR EMAC-CNRS 2392, 81013 ALBI

^b Laboratoire de Physique des Matériaux Industriels, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Av de l'Université, BP 1155, 64013 PAU CEDEX

Résumé : dans ce travail, nous présentons les mesures obtenues en rhéologie dynamique pour l'Eudragit E100 pour des températures de 65 à 120°C. Par application du principe de superposition temps-température, la courbe maîtresse a été obtenue à la température de 120°C. La forme de la courbe maîtresse nous permet de conclure que le polymère est à une faible densité d'enchevêtrements ($M_w/M_e < 5$). L'énergie d'activation est de 108 kJ/mol. Le module de la viscosité complexe a été ensuite représenté par une loi de Carreau par application de l'équivalence Cox-Merz.

Mots-clé : extrusion supercritique, rhéologie, biopolymère, Eudragit E100, modèle de Carreau

1. Introduction

Un procédé d'extrusion assisté par du CO₂ supercritique a été développé au sein du laboratoire [1]. Le CO₂ joue le rôle d'agent d'expansion et sa présence dans l'extrudeuse modifie la viscosité du polymère (plastifiant) et donc permet de réduire les contraintes mécaniques et de travailler avec des conditions opératoires plus douces. Ceci est particulièrement intéressant pour la mise en oeuvre de molécules thermolabiles, comme les molécules pharmaceutiques.

Ce procédé a récemment été utilisé pour la mise en forme d'un polymère pharmaceutique, l'Eudragit E100, polymère dérivé d'esters acryliques. Des extrudats poreux ont été obtenus, avec une porosité qui peut être contrôlée par les conditions opératoires [2]. Cependant, la connaissance des caractéristiques rhéologiques du polymère est fondamentale pour une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu dans le procédé, et en particulier pour la caractérisation de l'écoulement au sein de l'extrudeuse. Ces données n'étant pas disponibles dans la littérature, des mesures rhéologiques en régime dynamique ont été réalisées.

2. Partie expérimentale

Les Eudragits regroupent les polymères dérivés des esters acryliques et méthacryliques. Ce sont des polymères biocompatibles, c'est-à-dire des matériaux compatibles avec les tissus cellulaires et/ou le sang [3]. L'Eudragit E100 (SPCI, France) a été choisi pour cette étude car des mesures

préliminaires ont montré que le CO₂ présente une forte solubilité dans ce polymère.

Le rhéomètre utilisé est un rhéomètre rotatif disponible au laboratoire de physique des matériaux industriels de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (ARES, Rheometric scientific, UK). La géométrie choisie pour l'étude de l'Eudragit E100 est une géométrie plan/plan. Les mesures ont été effectuées en mode oscillatoire en faisant varier la fréquence à température fixée. Pour explorer la gamme de température la plus large possible, deux diamètres de plateaux ont été utilisés : 25 mm (80 à 120°C) et 10 mm (65 à 70°C). Pour chaque température, il a été vérifié que l'on se situe dans le domaine de viscoélasticité linéaire.

3. Résultats et discussion

3.1. Courbe maîtresse

La figure 1 présente les modules G' et G'' en fonction de la fréquence ω pour les différentes températures. Les modules augmentent avec la fréquence et diminuent avec la température.

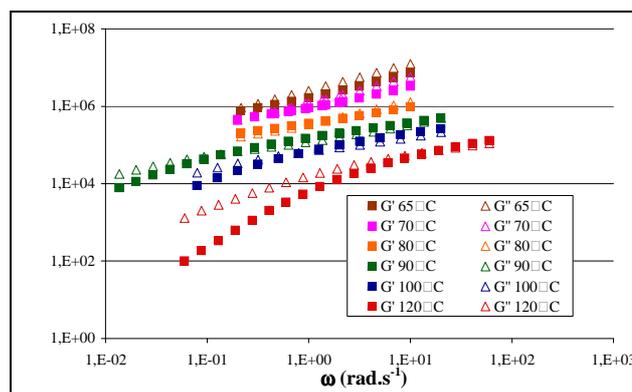


Figure 1: modules G' et G'' en fonction de la fréquence

L'équivalence temps-température se traduit par la possibilité de superposer les courbes à différentes températures T sur une courbe choisie comme référence (température de référence T_0) par une translation horizontale telle que pour un module G :

$$G(\omega, T) = b_{T/T_0} G(\omega a_{T/T_0}, T_0) \quad (1)$$

Le facteur a_{T/T_0} est appelé facteur de translation thermique. Il dépend seulement des températures T et T_0 . Le facteur b_{T/T_0} est parfois nommé facteur de translation vertical. Il tient compte de la variation de volume et est voisin de 1.

La courbe maîtresse à une température de référence de 120°C et les coefficients a_{T/T_0} et b_{T/T_0} correspondants sont représentés respectivement sur les figures 2 et 3.

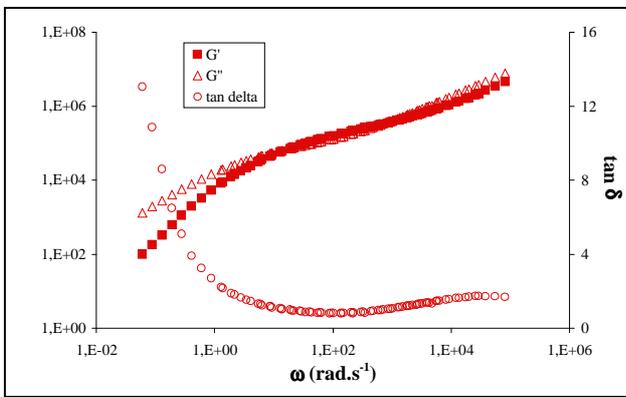


Figure 2: courbe maîtresse à $T_0=120^\circ\text{C}$

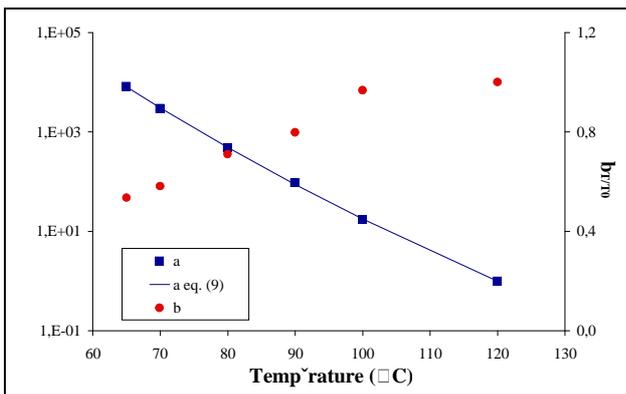


Figure 3: coefficients a_{T/T_0} et b_{T/T_0} à $T_0=120^\circ\text{C}$

3.2. Paramètres viscoélastiques

À partir de la courbe maîtresse, il est possible de déterminer plusieurs paramètres viscoélastiques caractéristiques [4]. La viscosité limite η_0 à basse fréquence dans la zone d'écoulement :

$$\eta_0(T) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega, T)}{\omega} \quad (2)$$

La complaisance élastique d'équilibre J_e^0 reflète l'élasticité aux temps longs dans des conditions données de température :

$$J_e^0(T) = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega, T)}{\omega^2} \quad (3)$$

Le module du plateau caoutchoutique G_N^0 correspond à une discontinuité entre les mouvements moléculaires typiques de la transition vitreuse concernant des segments de chaînes de plus en plus longs et ceux de la chaîne complète limitée par la présence de contraintes topologiques et physiques interchaînes, nommées enchevêtrements.

$$G_N^0(T) = G'(\omega, T) \Big|_{\min[\tan \delta]} \quad (4)$$

Par analogie avec le cas des matériaux réticulés, le module du plateau caoutchoutique G_N^0 peut s'exprimer [4] :

$$G_N^0(T) = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (5)$$

ρ est la masse volumique du polymère à la température T , R la constante molaire des gaz et M_e la masse entre points d'enchevêtrements.

Le temps de croisement τ_n est caractéristique de la population de molécule de plus grand nombre. Il est défini de la façon suivante :

$$\tau_n = \frac{1}{\omega_n} = \frac{\eta_0}{G_N^0} \quad (6)$$

Le temps de relaxation terminal τ_w traduit la relaxation de la population de plus grande masse :

$$\tau_w = \eta_0 J_e^0 \quad (7)$$

Le rapport de ces deux temps caractéristiques I_p^τ permet finalement d'obtenir une indication sur la largeur de distribution des masses moléculaires dans l'échantillon :

$$I_p^\tau = \frac{\tau_w}{\tau_n} \quad (8)$$

Le tableau 1 regroupe les valeurs de ces différents paramètres pour l'Eudragit E100. Les profils des modules G' et G'' sur la figure 2 montrent (i) une zone de relaxation caoutchoutique relativement courte (deux décades) ce qui implique que l'Eudragit E100 étudié possède une faible densité

d'enchevêtrement (estimée à 3), (ii) la faible variation de $\tan(\delta)$ sur les 4 décades ($10\text{-}10^5 \text{ rad.s}^{-1}$) nous laisse à penser que cet échantillon de polymère est peu polydispersé (ceci est d'ailleurs confirmé par la faible valeur de l'indice I_p^r déterminé en zone terminale de relaxation). Par contre, la masse molaire estimée par le fournisseur étant de 150 kg.mol^{-1} , le nombre de points d'enchevêtrement calculé est d'environ 8. Cette valeur surestimée est probablement due à la méthode de détermination de la masse molaire.

η_0 (Pa.s)	$1,8.10^4$
J_e^0 (MPa^{-1})	23
G_N^0 (MPa)	0,18
M_e (kg.mol^{-1})	19,6
τ_n (s)	0,10
τ_w (s)	0,42
I_p^r ()	4,3

Tableau 1: paramètres caractéristiques de l'Eudragit E100

Comme le montre la figure 3, le coefficient b_{T/T_0} est proche de 1 jusqu'à 100°C et s'en éloigne en dessous. L'Eudragit E100 étant un polymère amorphe, le coefficient a_{T/T_0} peut être représenté par une loi de William-Landel-Ferry (eq. (9)) et par une loi de Vogel (eq. (10)) [4]:

$$\log(a_{T/T_0}) = - \left[\frac{C_1(T-T_0)}{C_2 + (T-T_0)} \right] \quad (9)$$

$$\ln(a_{T/T_0}) = - \frac{E_a}{R} \left[\frac{1}{T-T_\infty} - \frac{1}{T_0-T_\infty} \right] \quad (10)$$

C_1 et C_2 sont des constantes, E_a l'énergie d'activation et T_∞ la température à laquelle la viscosité deviendrait infinie. Les valeurs obtenues sont listées dans le tableau 2 et l'équation (9) est représentée sur la figure 3.

C_1 ()	18,2
C_2 (K)	311,1
E_a (kJ.mol^{-1})	108
T_∞ ($^\circ\text{C}$)	-191,0

Tableau 2: paramètres des lois de a_{T/T_0} à $T_0=120^\circ\text{C}$

3.3. Viscosité complexe

La viscosité complexe η^* calculée à partir du module complexe G^* :

$$\eta^*(\omega, T) = \frac{G^*(\omega, T)}{j\omega} \quad (11)$$

Avec :

$$G^*(\omega, T) = G'(\omega, T) + jG''(\omega, T) \quad (12)$$

La figure 4 représente le module de cette viscosité complexe $|\eta^*(T)|$ à 120°C .

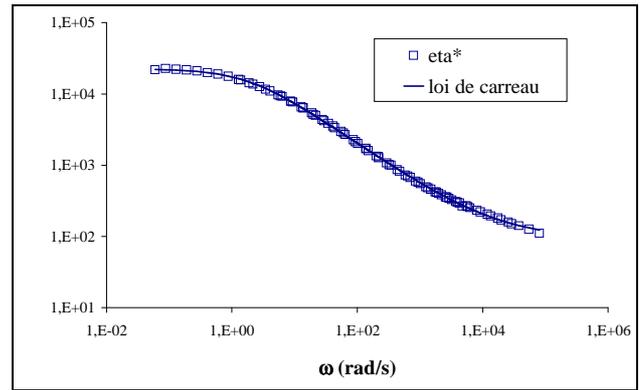


Figure 4 : viscosité $|\eta^*(T)|$ à $T_0=120^\circ\text{C}$

En appliquant le principe de Cox-Merz, la viscosité peut être représentée par une loi de Carreau :

$$\frac{|\eta^*(T)| - \eta_\infty^T}{\eta_0^T - \eta_\infty^T} = \left(1 + \frac{\omega}{\omega_c^T} \right)^{n^T - 1} \quad (13)$$

À une température T , η_0^T et η_∞^T sont les viscosités limites respectivement à basses et hautes fréquences, ω_c^T est la fréquence de transition entre le premier plateau newtonien et la zone de pseudo-plasticité et n^T est l'indice caractéristique de cette zone de pseudo-plasticité. Le tableau 3 présente les valeurs de ces coefficients à la température de référence $T_0=120^\circ\text{C}$ et la loi obtenue est représentée sur la figure 4.

$\eta_0^{T_0}$ (Pa.s)	22418
$\eta_\infty^{T_0}$ (Pa.s)	92
$\omega_c^{T_0}$ (rad.s^{-1})	1,9
n^{T_0} ()	0,38

Tableau 3: paramètres de la loi de Carreau à $T_0=120^\circ\text{C}$

En faisant l'hypothèse que le coefficient b_{T/T_0} est égal à 1 sur tout le domaine de température, les équations (1) et (11) donnent :

$$\begin{aligned} \eta_0^T &= a_{T/T_0} \eta_0^{T_0} \\ \eta_\infty^T &= a_{T/T_0} \eta_\infty^{T_0} \\ \omega_c^T &= \omega_c^{T_0} / a_{T/T_0} \\ n^T &= n^{T_0} \end{aligned} \quad (14)$$

Par conséquent, l'équation (13) devient :

$$|\eta^*(T)| = a_{T/T_0} \left[\eta_\infty^{T_0} + \left(\eta_0^{T_0} - \eta_\infty^{T_0} \right) \left(1 + a_{T/T_0} \frac{\omega}{\omega_c^{T_0}} \right)^{n^{T_0}-1} \right] \quad (15)$$

Le coefficient a_{T/T_0} peut être calculé à l'aide des équations (9) ou (10). L'équation (15) permet donc de calculer la viscosité complexe à n'importe quelle température. La figure 5 représente la viscosité pour les différentes températures de mesure et les valeurs calculées avec l'équation (15). Comme on peut le constater, la viscosité est parfaitement représentée pour les températures de 90 à 120°C. En dessous de 90°C, la représentation se dégrade quand la température diminue car l'hypothèse que le coefficient b_{T/T_0} est égal à 1 est de moins en moins vérifiée (figure 3).

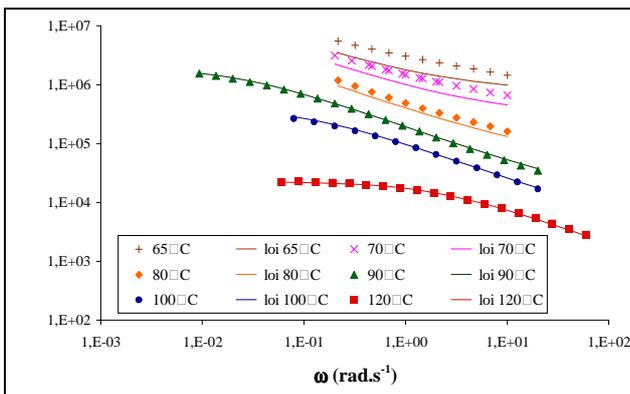


Figure 5 : viscosité $|\eta^*(T)|$ à différentes températures

4. Conclusion

Des mesures ont été obtenues en rhéologie dynamique pour l'Eudragit E100 pour des températures de 65 à 120°C. Par application du principe de superposition temps-température, la courbe maîtresse a été obtenue à la température de 120°C. La forme de la courbe maîtresse nous permet de conclure que le polymère possède une faible densité d'enchevêtrements et que son énergie d'activation est de 108 kJ.mol⁻¹. Le module de la viscosité complexe a été ensuite représenté par une loi de Carreau par application de l'équivalence Cox-Merz. Finalement, une loi généralisée a été obtenue et elle permet le calcul de la viscosité quelle que soit la température.

5. Références

- [1] Sauceau M., Ponomarev D., Nikitine C., Rodier E., Fages J., Improvement of extrusion processes using supercritical carbon dioxide. In: Supercritical Fluid and Materials pp 217-237 (INPL, Vandoeuvre, 2007)
- [2] Nikitine C., Rodier E., Sauceau M., Fages J., Coupling Extrusion and Supercritical CO₂: a new process for a new structure of polymer matrix. 5th International Symposium in Chemical Engineering and Pressure Processes, Segovia (Spain, 2007)
- [3] Mark H., Bikales N., Overberger C., Wiley J., Encyclopedia of polymer science and engineering 2nd Ed. vol. 9 (Wiley, New York, 1990)
- [4] Ferry, J. D., Viscoelastic Properties of Polymers 3rd Ed. (Wiley, New York, 1980)

Etude rhéo-acoustique de la cinétique d'évolution de matériau sol-gel à base d'alcoxyde de silicium modulé par catalyse sélective

A. Ponton⁽¹⁾ et P. Griesmar⁽²⁾

(1) *Laboratoire Matière et Systèmes Complexes (MSC), UMR 7057 CNRS et Université Paris Diderot*

(2) *Equipe circuits, instrumentation et modélisation électronique Université Cergy Pontoise*

Résumé : Nous proposons une étude de la viscoélasticité sur une large gamme de fréquence (0,1 Hz à 5000 Hz) d'un matériau Sol Gel obtenu par des réactions concertées d'hydrolyse et de condensation dont on peut contrôler la cinétique de formation et la morphologie en fonction de la quantité ou la nature du catalyseur. Nous présentons des résultats obtenus par rhéologie oscillatoire, acoustique et compression uniaxiale dans des matrices à base d'alcoxyde de silicium dans des conditions de catalyse basique et acide.

Mots-clé : Procédé sol-gel, alcoxyde de silicium, catalyseur, viscoélasticité, spectroscopie mécanique, acoustique

1. Introduction

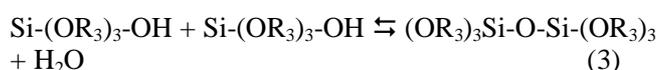
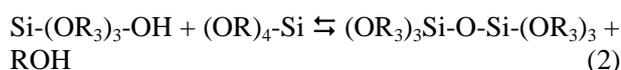
En chimie du solide, les précurseurs sont broyés, mélangés à chaud et chauffés à haute température plusieurs fois jusqu'à obtenir un matériau homogène avant d'être mis en forme. Depuis quelques années, la synthèse sol-gel est une nouvelle approche de préparation des matériaux selon en particulier une voie organo-métallique avec des alcoxydes de métal dans un solvant métallique. A partir de réactions de polymérisation par étapes d'hydrolyse et de condensation de précurseurs moléculaires M d'alcoxydes métalliques, on peut obtenir un matériau oxo-métallique sous différentes phases : (i) un sol dans lequel les structures polymérisées n'atteignent pas une taille macroscopique, (ii) un gel constitué de structures branchées qui remplissent tout le volume dans lequel les produits de réaction, les polymères libres et le solvant sont emprisonnés, (iii) un précipité quand les réactions produisent des structures denses plutôt que branchées. Le contrôle de ces structures oxo-métalliques dépend d'un certain nombre de paramètres comme le taux d'hydrolyse ($h = [H_2O]/[M]$), l'utilisation d'un catalyseur, la force ionique, la nature du solvant ou la température. Le procédé sol-gel permet ainsi la synthèse de matériaux très purs, homogènes car les réactifs sont mélangés à l'échelle moléculaire et de porosité ajustable. Ces matériaux dont la chimie est bien contrôlée représentent des systèmes modèles pour l'étude de la transition sol-gel. Ils offrent de nombreuses applications quand ils sont utilisés sous forme de fibres, abrasifs, films fins et revêtements (antiréflexion, absorbant, filtre, semi conducteurs, couche de protection) et plus récemment pour formuler des matériaux hybrides organiques-inorganiques [1].

Les travaux présentés dans cet article portent sur une étude de la formation de réseaux macromoléculaires obtenus par des réactions d'hydrolyse-condensation de TétraméthylOxySilane (TMOS) en solution dans du méthanol (CH₃OH) en présence de catalyseur basique (DiMéthylAminoPyridine (DMAP)) ou acide (HCl + sorbitol).

2. Méthodologie

2.1 Matériaux étudiés

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux matrices à base d'alcoxyde de silicium. Les principales réactions conduisant à la formation de gels de silice peuvent être décrits comme suit :



où R=CH₃

2.2 Spectroscopie mécanique

Les essais rhéologiques ont été réalisés avec un rhéomètre Haake RS 150 (Thermo Fischer) et une géométrie double cylindre-double entrefer (DG 41) à température fixe T = 25±0,2 °C. Le protocole expérimental consiste à réaliser des balayages successifs en fréquence comprise entre 0,2 Hz et 3 Hz pour une amplitude de contrainte fixe de 0,1 Pa.

2.3 Compression uniaxiale

Nous avons utilisé un analyseur de texture TA.XT Plus pour réaliser des tests de compression uniaxiale. La surface du gel contenu dans un récipient cylindrique (diamètre $R = 0,0345$ m) est comprimée à déformation constante à l'aide d'une sonde cylindrique (diamètre $r = 0,0125$ m). Selon la méthode proposée par Oakenfull *et al.* [2] le module d'Young E du gel peut être évalué à partir de la variation de la force en fonction de la distance de pénétration δ . Pour tenir compte des contraintes exercées par le récipient sur le gel, la force mesurée F_0 doit être corrigée :

$$F_c = F_0 - [\pi \rho \delta g r^2 R^2] / [R^2 - r^2] \quad (4)$$

avec ρ la masse volumique du gel et g l'accélération de la pesanteur.

On peut ainsi en déduire le module d'Young à partir de la variation linéaire de la force corrigée F_c en fonction de la distance de pénétration :

$$F_c H = E \delta \pi r^2 \quad (5)$$

où H est la hauteur initiale du gel mesurée pour chaque échantillon.

Des mesures préliminaires effectuées afin de vérifier expérimentalement la linéarité de l'équation 4 nous ont permis de fixer la vitesse de pénétration et la déformation à respectivement $0,10 \text{ mm.s}^{-1}$ et 1% pour tous les tests.

2.4 Spectroscopie acoustique

En nous appuyant sur la différence de modes de propagation d'une onde sonore dans une phase liquide (modes purement longitudinaux) et dans une phase solide (modes additionnels transverses), nous avons utilisé une méthode acoustique dans le domaine audible pour étudier les propriétés viscoélastiques à une échelle microscopique des matériaux sol-gel d'alcoxyde de silicium qui ont la particularité d'émettre un son cristallin lorsqu'ils sont soumis à une impulsion mécanique. Le dispositif expérimental déjà décrit en détail par ailleurs [3] comprend une cellule cylindrique régulée en température avec sur la face d'entrée une membrane piézoélectrique vibrante qui génère une onde acoustique et sur la face arrière un hydrophone qui capte l'onde après son passage dans l'échantillon. A partir des signaux électriques sinusoïdaux d'entrée (V_e) et de sortie (V_s), on définit la fonction de transfert $H(f,t) = V_s/V_e$.

3. Résultats

Près de la transition sol-gel, les modules viscoélastiques G' et G'' présentent un comportement en loi de puissance en fonction de la fréquence de sollicitation traduisant un spectre continu de temps de relaxation et des propriétés auto-similaires. En se basant sur l'approche initialement proposée par Winter [4], le temps de gélification t_g et

l'exposant de la loi de puissance (exposant de relaxation Δ) peuvent être déterminées par le point de croisement des courbes représentant le rapport G''/G' pour les différentes fréquences de sollicitation en fonction du temps d'évolution du matériau.

La variation du temps de gélification en fonction du taux de catalyseur ($R_c = [\text{catalyseur}]/[\text{TMOS}]$) est présentée sur la figure 1.

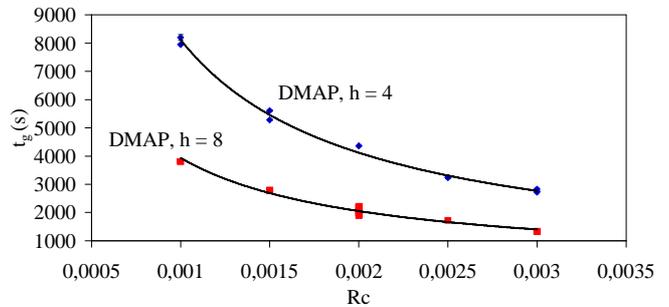


Figure 1 : Variation du temps de gélification t_g en fonction du taux de catalyseur R_c dans des conditions de catalyse basique (DMAP) pour deux taux d'hydrolyse ($h=4$ et $h=8$) avec $[\text{TMOS}] = 1,6 \text{ mol.L}^{-1}$

La diminution du temps de gélification avec une augmentation de la quantité de catalyseur est bien décrite par une loi de puissance avec un exposant très proche de 1 (0,98 pour $h=4$ et 0,94 pour $h=8$). Ce résultat est cohérent avec une loi cinétique d'ordre 1 par rapport à au catalyseur. En effet Corriu *et al.* ont montré l'existence d'espèces penta voire hexa coordonnées entre l'alcoxyde de silicium et la DMAP [5].

Ce comportement en loi de puissance est aussi obtenu dans des conditions de catalyse acide. Les exposants obtenus pour $[\text{TMOS}] = 2 \text{ mol.L}^{-1}$ sont respectivement 0,79 pour le catalyseur basique (DMAP) et 0,64 pour le catalyseur acide (HCl).

Les valeurs différentes des exposant peuvent s'expliquer par l'influence de la nature du catalyseur sur la nature du réseau obtenu.

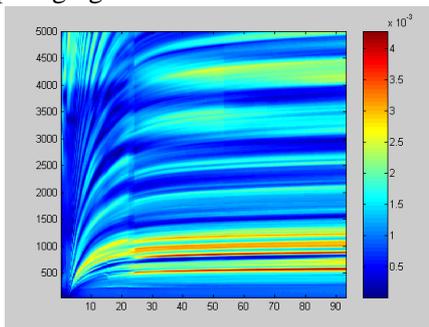
En milieu acide, les réactions d'hydrolyse sont favorisées par rapport aux réactions de condensation. L'ensemble des monomères réagit pour la formation rapide de petites particules (unités polyédriques de quelques dizaines d'atomes) dont la taille ne dépasse pas un nanomètre. Ces particules s'agrègent ensuite pour former des amas polymères ramifiés de faible densité, qui à leur tour s'agrègent. Ces amas restent en suspension sans précipiter (état sol). Par la suite, les amas occupent progressivement une fraction volumique de plus en plus importante jusqu'à une valeur proche de l'unité. Macroscopiquement, cet assemblage s'achève par l'apparition d'une rigidité et d'une élasticité de type solide, provenant du gel. Solide, transparent, le gel obtenu est donc constitué d'un réseau polymère de silice

emprisonnant le solvant et éventuellement des amas encore en solution.

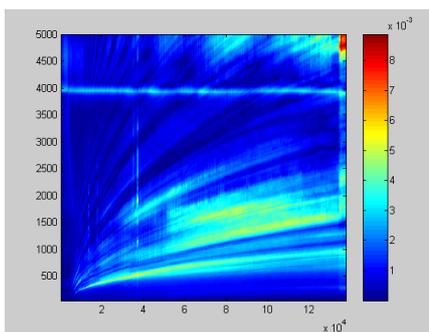
En milieu basique, la condensation des espèces siliciées est favorisée par rapport à l'hydrolyse. Le polymère est alors progressivement alimenté en monomères. L'étape de formation des unités élémentaires est une agrégation monomère - amas dont la cinétique est limitée par la chimie. La structure des gels obtenus s'apparente à des particules colloïdales denses.

La nature du catalyseur joue également un rôle sur les premières étapes de formation de la matrice sol-gel comme le montre les mesures acoustiques dans le domaine de l'audible (figure 2). Pour un matériau sol-gel élaboré en milieu basique, la réponse acoustique du matériau s'établit assez rapidement et au delà de 10 fois le temps de gélification (qui correspond à l'apparition des fréquences de résonance), la réponse acoustique du matériau reste stable ce qui montre qu'une fois le polymère inorganique formé, on n'observe plus de changement majeur dans la structuration (figure 2a).

Par contre en milieu acide (figure 2b), même au delà du temps de gélification, la réponse acoustique du matériau évolue de manière sensible, ce qui est en adéquation avec un réseau de polymère ramifié de faible densité au voisinage du temps de gélification qui se densifie ensuite par agrégation des chaînes.



2a



2b

Figure 2 : Variation de l'amplitude de la fonction de transfert en fonction du temps d'évolution du matériau dans des conditions de catalyse basique (2a) et de catalyse acide (2b) pour $[TMOS]=2,0 \text{ mol.L}^{-1}$, $R_c = [Catalyseur]/[TMOS] = 0,003$, $h=4$. L'amplitude du signal en ordonnées est donnée en unités relatives avec l'échelle de couleur suivante : intensité faible en bleu foncé, intensité élevée en rouge.

A partir de l'évolution des fonctions de transfert, on peut extraire les maxima des fréquences de résonance comme le montre la figure 3.

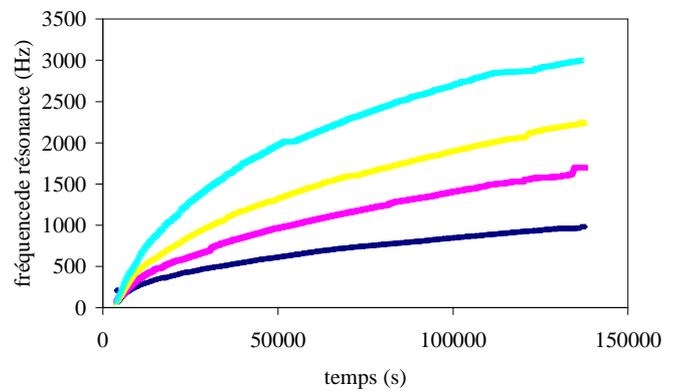
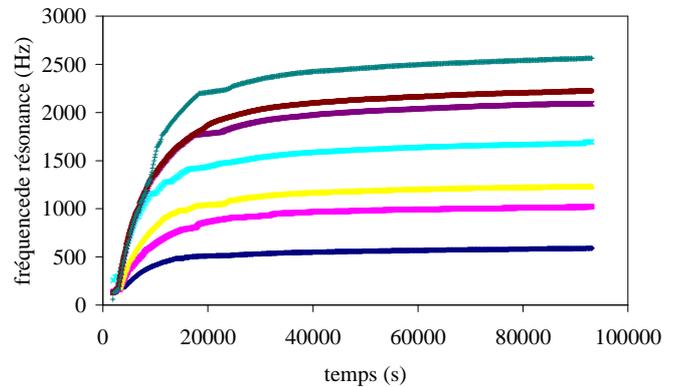


Figure 3 : Variation des extrema des fréquences de résonance déduites des spectres acoustiques des figures 2 (mêmes conditions expérimentales).

L'écart régulier de fréquence Δf observé au plateau entre deux fréquences consécutives peut évidemment être mesuré à n'importe quel instant. Cependant, plus on se rapproche du temps de gélification, plus cette mesure devient imprécise. En calculant le Δf au cours de la formation de la matrice sol-gel, on peut déterminer l'évolution de la vitesse transversale ($c_T = \Delta f * 2e$) au cours du temps (figure 4). On observe que la vitesse de propagation du gel en catalyse basique (DMAP) est supérieure aux temps courts à celle du gel en catalyse acide (HCl) puis tend vers une valeur quasi constante. Au contraire le gel en catalyse acide continue d'évoluer sur des temps très longs. Ce comportement est tout à fait analogue à celui du module d'Young (figure 5).

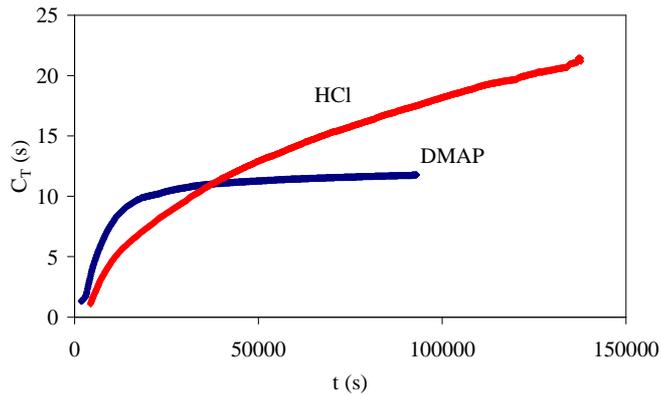


Figure 4 : Variation de la vitesse des ondes acoustiques en fonction du temps d'évolution du matériau des extrema des fréquences de résonance déduites de spectres acoustique. [TMOS]=2,0 mol.L⁻¹, R_c = [Catalyseur]/[TMOS] = 0,002, h=4.

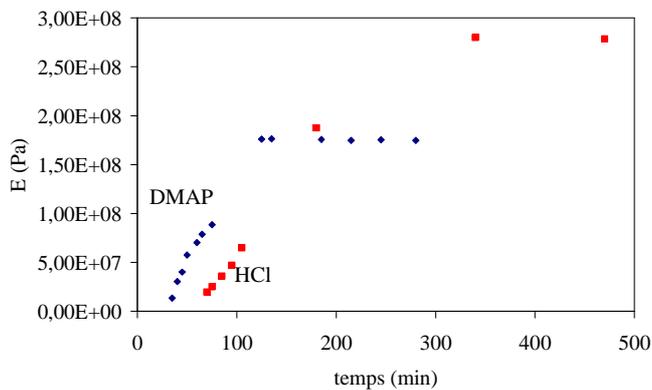


Figure 5 : Variation du module d'Young en fonction du temps d'évolution du matériau avec [TMOS]=2,0 mol.L⁻¹, R_c = [Catalyseur]/[TMOS] = 0,002, h=4.

4. Conclusion

Nous avons montré que l'on peut moduler la cinétique de formation et la morphologie de matériaux sol-gel à base d'alcoxydes de silicium. Notre résultat le plus intéressant est la détermination de la vitesse de propagation de l'onde sonore à partir des maxima des fréquences de résonance qui apparaissent lors de la formation du gel. Son évolution au cours du temps est liée à la structure du gel de type colloïdal dans des conditions de catalyse basique et de type polymérique dans des conditions de catalyse acide et est cohérente avec l'évolution du module d'Young.

5. Références

- [1] Sanchez C., Julian B., Belleville B., Popall M. J. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mat. Chem.* 15, 3559-3592 (2005)
- [2] Oakenfuul D.G., Parker N.S., Tanner R.I. A Method for Determining the Absolute Shear Modulus of a Gel from a Compression Test, in *Gums and Stabilisers for the Food Industry 4*, eds G.O Phillips, P.A. Williams, D. J. Wedlock, IRL Press Oxford, pp. 231-239 1988
- [3] Senouci B., Serfaty S., Griesmar P., Gindre M., Acoustic resonance in tetramethoxysilane matrices : A new tool to characterize the gel formation», *Review of Scientific Instruments* 72, 2134-2138 (2001),.
- [4] Winter H.H. and Chambon F., *J. Rheol.*, 31, 683-697 (1987).
- [5] Corriu R.P.J., Leclercq D., Vioux A., Pauthe M. and Phalippou J., *Ultrastructure Processing of advanced Ceramics*, Eds. J.D. Mackenzie and D.R. Ulrich, 113, Willey NY113-126 (1988).

Thermo-structural analysis of plastic damage

Christophe Baravian, Stéphane André, Norbert Renault et Christian Cunat

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée. Nancy Université, CNRS UMR 7563. 2, avenue de la forêt de Haye, BP 160 54504 Vandoeuvre lès Nancy cedex.

Résumé : Trois techniques expérimentales sont utilisées simultanément pour le suivi dynamique de la déformation d'un matériau lors d'un étirage mécanique. La première technique est un vidéo-extensomètre (Videotraction®) basé sur une analyse d'image de marqueurs à la surface de l'échantillon. La seconde technique utilise une caméra infrarouge permettant l'acquisition du champ thermique et donnant par approche inverse une information sur la puissance dissipée lors de l'expérience de traction. La troisième technique est basée sur le transport incohérent stationnaire de lumière utilisé pour le suivi de l'endommagement. Nous décrivons ici les différentes techniques et montrons leur complémentarité pour la caractérisation de l'endommagement d'un Polyéthylène Haute Densité lors d'une expérience de traction mécanique.

Mots-clé : Plastic; Endommagement; Etirement mécanique

1. Introduction

The knowledge of the mechanical behaviour of polymers is a very challenging research area nowadays. Their use is always spreading in industry and requires the development by the scientific community of reliable and predictive behaviour models accounting for various phenomena (thermomechanical couplings, fatigue phenomena, damaging processes, physical and chemical ageing...) which are directly related to the microscopic structure evolutions of the polymers. Understanding the physical nature of strained states and the kinetics that enables material deformations is the main task. It requires considering the various involved scales (micro, meso and macro) for the construction of appropriated physical models. Therefore an experimental system that allows for in situ monitoring of coupled physical variables at various scales is highly desirable.

It is the object of the paper to present such a metrological platform. It is based on the association of three compatible optical techniques in order to monitor the evolution of various variables during a whole mechanical test. It is the nature of these variables that makes the experimental richness of this platform. These variables are:

(i) the stress and the strain measured thanks to the video-extensometer. This technique will be described in section 2. It provides the classical macroscopic observables of 'engineering' nature.

(ii) the volumic heat power dissipated inside the sample as a result of internal mechanisms activity. It produces a positive entropic source which is naturally a consequence of the mechanical sollicitation imposed on the material. As

will be explained in section 3, the problem here is mainly of mathematical order: reconstructing the source term of the heat balance equation from the temperature fields acquired with an IR camera. This second technique provides also a macroscopic observable but which reflects the activity of internal mechanisms at a lower scale and therefore can contribute to a better understanding of them. It can furthermore be used for checking if developed behaviour's laws are consistent with both the dynamical and thermal observed response to an input excitation through well designed thermomechanical couplings.

(iii) microscopic variables characterizing damaging or deformation processes, namely the volume density and anisotropy of some structures or defects that are responsible for the microstructure evolution. To get some rapid idea on the technique, the reader may imagine that it is like if an X-ray equipment (SAXS or WAXS) was mounted onto a tensile machine for instance. Images are produced (and analyzed) from the spatial intensity repartition of some energetic signal impinging on the specimen as a result of interactions with the matter. Of course the scales at which objects or properties can be analyzed depend on the wavelength of the excitation signal. In our case, it is visible light. Therefore it offers an access to physical processes occurring at a scale ranging from 100 nm to 100 μm , typically. The essential difference with an X-ray equipment is that the present technique is very light, very easy to implement in the environment of a mechanical testing machine and does not induce or suffer from perturbations resulting from the two other optical techniques of the platform, and gives a significant signal on timescales of a few milliseconds. This technique applies to any sufficiently diffusing materials and does not apply to black or metallic samples.

This technique is well suited for polymers and will be presented in section 4.

Finally section 5 will show how these three techniques operate in the framework of a tensile test performed on a polymer specimen with a MTS810 Load Frame. The kind of results that can be obtained and their evident richness will be shown and discussed.

2. Videotraction system

This technique [1] relies on the videomonitoring of markers previously inscribed on the specimen (Fig. 1a,b) on its front face. In full field optical techniques dedicated to strain measurement, the natural granularity of the surface (its roughness) may be used to compute relative displacements of identified geometrical points. Here, artificial spots are inscribed (with an ordinary fine pen for example) but as a consequence, their number is limited. Usually, seven markers are plotted in the form of a cross (Fig. 1b,c) : five dots along the tensile axis and three along the direction perpendicular to it (one marker has a central position and thus is in common to both directions). The image analysis consists in a simple computation of the midpoints of the spots (around 200 pixels) whose relative distance can be updated from one acquisition to the other. It allows then to compute the longitudinal ϵ_{11} and transverse ϵ_{22} strains. The natural assumption that the third component of the strain tensor ϵ_{33} is equal to ϵ_{22} can be made. This assumption can be checked by extending the method to additional spots placed on the lateral surface of the specimen. The dimensional variation of the transverse section is then obtained experimentally and joined to the measurement of the force applied on the sample (through the force cell of the machine), gives the true stress acting on it. The main difficulty of the technique lies in a precise location of the markers where necking will occur, in order to ensure the measurement of an intrinsic property of the matter and not of a property of the matter combined to some structure effect (by structure, we mean the geometrical shape of the specimen). Enhanced precision is reached with an interpolation applied to the four measured strain in the tensile axis (Fig. 1c). This allows localizing precisely where the maximum strain is obtained as the central dot can never be perfectly located a priori, i.e. before the experiment reveals it through necking.

Two advantages of this technique are of prime importance for the objective of integrating other instruments. The first one is that it needs only a CCD camera (I2S, with a resolution of 575x560 px) at a certain distance of the sample. The camera is mounted on the top of a telescopic drive which follows the movement of the observed zone. The image treatment is very rapid and a software program can carry out in real time, the data acquisition, the image analysis and *in fine* the command

of both the MTS machine and the telescopic drive. This allows for well controlled desired loading paths.

The technique produces the true stress versus true strain curve as can be seen in Figure 3a (upper curve).

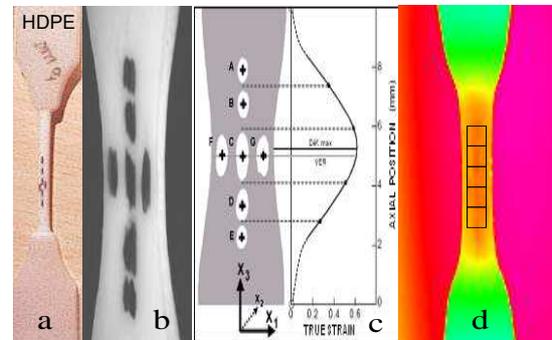


FIG. 1 : a) Deformed sample, b) deformed markers viewed by the CCD camera, c) Principle of the videoextensometer, d) infrared image on the opposite face.

3. Heat power source measurement system

As said in the introduction, the metrological system does not rely on the equipment in itself (a high quality infrared imager in terms of frequency rate and digitisation range) but rather on the mathematical treatment that is performed on the thermal fields acquired during the experiment (Fig. 1d). About the experimental component, it is only important to mention that the infrared camera is also mounted on a telescopic drive enslaved to the videotraction's drive. In this way, the measurements are performed at the same location where the mechanical measurements are taken. This allows being in a Lagrangian reference frame. The IR camera looks at the surface opposite to the surface where the markers are inscribed.

Infrared detection has been employed and is used more and more for thermomechanical applications ([2], [3] and [4]). Many scientists have worked on the problem of analysing temperature fields in order to reconstruct the heat power [5] but the problem is obviously not closed yet. This is an ill-posed mathematical inverse problem (i.e. the solution of inverse problems is very sensitive to infinitesimal perturbations on the observed signal). It is not the purpose here to present the inversion process that has been used and which will be described elsewhere. In a few words, it is based on an adjoint formulation for the estimator [6], which is completed by a penalization term to provide some appropriate regularization. Temperatures measured on the edges of the images are used as boundary conditions. On Fig. 3a (Lower curve, right y-axis) is shown the thermomechanical signal identified from the inversion process for HDPE sample under tensile test at constant rate.

4. Incoherent Steady Light Transport system

Of course the challenge here is that the additional optical technique does not produce any parasitic phenomenon and on the contrary operates in synergy with the previous components. This technique is based on incoherent light transport. It consists in a laser diode (635nm) focused ($50\mu\text{m}^2$ area) on the back surface at the center of the observed IR image which is also the centre position of the cross markers (Fig. 2). The power of the diode (635nm, much smaller than the minimum wavelength detected by the IR camera) is of the order of 0.1mW, so there is no local heat induced by the diode. A CCD camera (1024² pixels, 12 bits) acquires the backscattered image ($3\times 3\text{mm}^2$) far from the laser diode impact (Fig. 2).

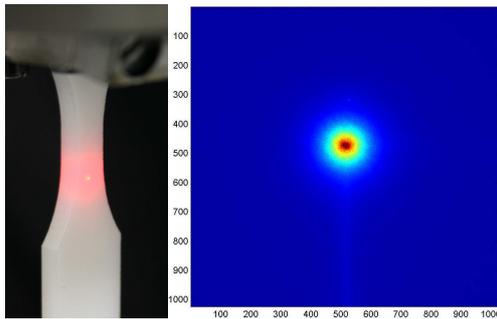


FIG 2 : ISLT Technique. Excitation of the HDPE polymer with the laser (left) and image ($3\times 3\text{mm}^2$) digitized by the CCD camera (right) in false color representation

From the backscattered image, we perform two treatments. The first treatment consists in looking at the spatial intensity decrease from the laser impact. For this, we find the centre of the image, and then perform an angular integration at different radial positions from there. This image corresponds to multiply scattered photons inside the medium, leaving it in the backward direction. It has been shown recently that most of these photons are incoherent and that the collected intensity from them can be very well modelled by the radiative transfer model in diffusion approximation ([7], [8]). For the present case, this diffusion approximation is developed considering the medium as non-absorbent and semi-infinite, leading to an analytical expression for the backscattered intensity. The only open parameter in this model is the transport length ℓ_{TR} , corresponding to the average diffusion path of photons in the medium (Figure 4b).

5. Example of results on HDPE

On Fig. 4a, the upper curve corresponds to the true stress vs true strain curve and one recognizes the typical behaviour of HDPE with three typical phases: At small strain range, a quasi-elastic large increase in stress, then a plateau corresponding to some flowing or plastic regime of deformation and finally a hardening phase. The lower

curve presents the experimental thermomechanical signal extracted through the inversion process from a thermographic sequence of images like in Fig. 1d. One can observe from the different levels of noise between mechanical and thermomechanical curves, all the difference that exists between a directly measured signal and the one produced by an inversion process applied on measurements. The thermal processes accompanying deformation can be analyzed from this signal and four distinct behaviours can be observed. At early stages (quasi instantaneously), the heat power appears to be negative as a result of the endothermic reversible process of the well-known thermoelastic coupling (Joule effect). The magnitude of this power decrease corresponds to a thermoelastic coefficient of $16.10^{-5} \text{ K}^{-1}$, as expected for HDPE. Then mechanical processes become exothermic. The heat power rapidly turns to a positive value (viscoelastic regime?) and then holds a constant value which characterizes the plastic-flowing regime (the plateau observed on figure 3a). In the hardening phase, a strong increase in the dissipated heat reveals additional processes occurring in the matter or that the material has changed. The experimentalist can observe by looking at the sample that its colour changes during the experiment. Starting from a whitish colour (see the left picture on Fig. 2), the region where high deformation occurs turns to intense white (Fig. 1a). This is one the purpose of the ISLT technique to quantify this property. At the beginning of the experiment, the photons transport length ℓ_{TR} has a typical value of 2 mm corresponding to the turbidity of the undamaged PEHD. At the end of the tensile experiment, the transport length is typically in the order of 0.2 mm, so it diminishes by one order of magnitude due to craze development (Figure 3b). Fig. 3b shows the ISLT parameters evolution as a function of deformation. We observe a linear increase of the inverse of the transport length in the first 100 seconds of the experiment, corresponding to a strain value close to one. Then, the transport length remains approximately constant until the end of the experiment. The second accessible parameter from image analysis is the anisotropy of the scattering objects (the “voids”).

When a global anisotropy appears in the medium, the incoherent light transport also presents a global anisotropy in a perpendicular direction. This anisotropy is determined at a distance of $2\ell_{TR} \pm \ell_{TR}/5$ from the image center. It is defined by the half amplitude of the angular variation at this distance divided by the average angular intensity value, to produce a dimensionless quantity. Fig. 3b shows also the behaviour of this parameter. It can be seen that anisotropy remains null until a strain value of 1 (corresponding to a freezing of the transport length). At this typical value of deformation, anisotropy appears and increases until the end of the applied strain.

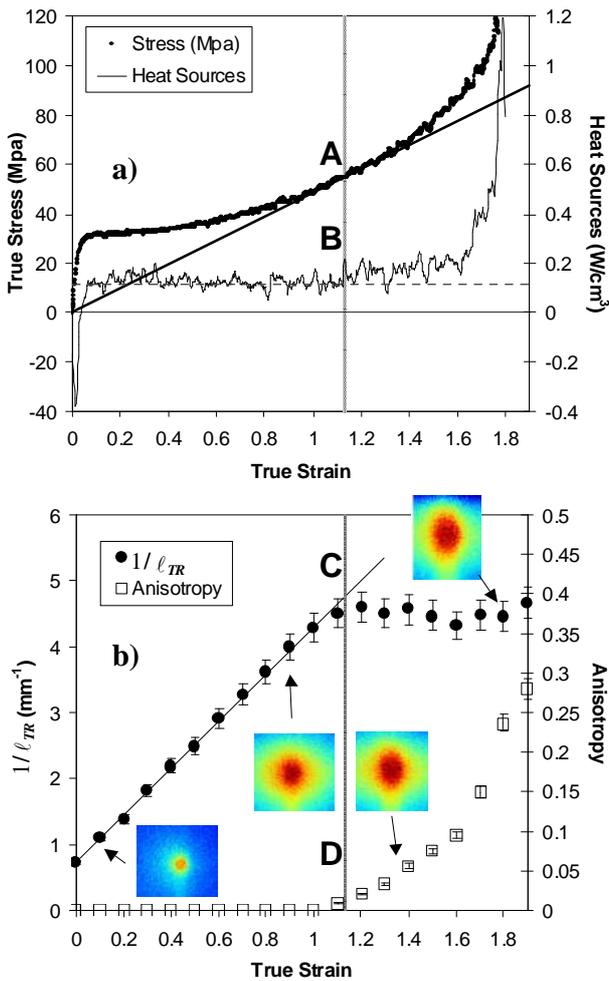


FIG. 3: Experimental signals obtained with the three techniques on the same tensile test at a deformation rate of 10^{-2} s^{-1} . a) True Stress and heat Sources. b) Incoherent light transport.

The linear increase in transport length at the beginning of the experiment can be interpreted as an increase in craze density. When the transport length remains constant after a deformation of approximately 1, crazes remain constant in both number and average size, but start to be gradually deformed as the strain increases. The relevance of such a combination of techniques is evident with this concluding remark: Point A on curve 1 situates a characteristic point on the mechanical curve where the stress locally behaves like the imposed strain (the straight line starting from the origin). This point precisely corresponds to a strong resumption in the dissipated heat power (Point B) and to a

behaviour modification of the deformation mechanisms at the microstructural scale (Points C and D).

5. Conclusion

An experimental platform allowing for in situ multiple measurements of the macro and microscopic variables involved in a thermomechanical test has been presented. It is based on three optical techniques working in synergy. It is as versatile as possible to authorize its implementation in the environment of mechanical testing machines. It is used here in the framework of a tensile test of a polymer and the richness of the information is demonstrated. It could be very helpful for engineers or scientists to check the validity of new modelling of behaviour's law, integrating various rheological behaviours like viscoelasticity, plasticity, hyper elasticity but also damaging or fatigue processes.

References

- [1] G'sell, C., Hiver J.M., Dahoun, A. and Souahi, A., Video-controlled tensile testing of polymers and metals beyond the necking point, *Journal of Materials Science*, 27, 5031-5039 (1992)
- [2] Hartley K.A., Duffy J. and Hawley R.H., Measurement of the temperature profile during shear band formation in steels deforming at high strain rates, *J. Mech. Phys. Solids*, 35, 283-301, (1987).
- [3] Chrysochoos A. and Belmahjoub F., Thermographic Analysis of Thermo-mechanical Couplings, *Archives of Mechanics*, 44, 1, 55-68, (1992).
- [4] Krapez J.-C., Pacou D. and Gardette G., *Lock-in thermography and fatigue limit of metals*, *Quantitative Infrared Thermography*, QIRT 2000, Reims (France), Jul. 18-21, 2000.
- [5] Coles, C. and Murio, D.A., Simultaneous space diffusivity and source term reconstruction in 2D IHCP, *Computers Math. Applic.*, 42, 1549-1564, (2001).
- [6] Wong A.K. and Kirby G.C., A hybrid numerical/experimental technique for determining the heat dissipated during low cycle fatigue, *Eng. Fracture Mechanics*, 37, 3, 493-504, (1990).
- [7] Baravian C, Caton F, Dillet J, Mougél J., Steady light transport under flow : characterization of evolving dense random media, *Physical Review E* 71, 066603 (2005)
- [8] Caton F., Baravian C. and Mougél J., The influence of the microscopic characteristics of a random medium on incoherent light transport, *Optics Express*, 15(6) 2847-2872.

Thixotropie des bétons modernes : modélisation et application.

N. Roussel¹, G. Ovarlez² et P. Coussot²

¹Laboratoire Central des Ponts et Chaussée ; ²Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil

Résumé : Le phénomène de thixotropie semble de plus en plus marqué dans le comportement des bétons fluides modernes. Dans un premier temps, nous présentons un aperçu des résultats obtenus récemment sur les conséquences de la thixotropie des matériaux cimentaires sur leur comportement rhéologique apparent. Dans un second temps, nous décrivons les conséquences pratiques de la thixotropie des matériaux cimentaires sur leur mise en œuvre (ségrégation, pression sur les coffrages, coulage multicouches...) ainsi qu'un aperçu des outils développés de façon à prévenir les incidents de coulage. Enfin, nous terminons en concluant que, en fonction de l'élément de structure à réaliser, il n'est pas seulement nécessaire de viser une fluidité optimale mais aussi une vitesse de structuration au repos du matériau adapté au procédé de coulage retenu.

Mots-clé : Thixotropie, bétons, mise en œuvre.

1. Introduction

Les bétons et, en général, les matériaux cimentaires ont, à l'état frais, pour caractéristique mécanique principale d'avoir un seuil de contrainte : ils ne s'écoulent que si on leur applique une contrainte suffisamment forte. Les « nouveaux bétons » (des Bétons Hautes Performances (BHP) fluides aux Bétons AutoPlaçants (BAP)) ont vu ces trente dernières années leur seuil de contrainte fortement diminuer, facilitant ainsi leur mise en œuvre.

Dans le même temps, le caractère thixotrope de ces matériaux s'est fortement accentué : les évolutions de leur viscosité apparente au cours du temps et en fonction de l'histoire de l'écoulement ont désormais des conséquences pratiques parfois spectaculaires et souvent surprenantes. Une augmentation de la concentration en ciment des mélanges et une utilisation croissante de polymères est probablement à l'origine de cette évolution.

Cette thixotropie se traduit par une évolution de la viscosité apparente des matériaux cimentaires avec le temps et l'histoire de l'écoulement subi par le matériau. Dans la littérature, ce phénomène a tout d'abord été appelé "abnormal setting" (prise anormale) des bétons [1]. Ce comportement thixotrope n'a cependant rien à voir avec un phénomène de prise puisqu'il est réversible et qu'il est, de plus, possible de le retrouver dans toutes sortes de matériaux pâteux (mousses, suspensions argileuses, etc.) . Par contre, dans le cas spécifique des matériaux cimentaires, la viscosité apparente peut aussi évoluer au cours du temps sous l'effet, par exemple, d'une perte d'efficacité d'un adjuvant ou, à moyen terme, à cause du processus d'hydratation du ciment. Ces évolutions sont irréversibles. Un simple malaxage suffisamment vigoureux peut "effacer" les conséquences d'un long temps de repos sur l'état de structuration d'un

matériau mais aucun malaxage ne peut inverser les réactions chimiques citées ci-dessus. Dans l'étude du comportement rhéologique des bétons, il est donc primordial de dissocier la thixotropie, phénomène réversible d'une évolution irréversible du matériau due à ses propriétés chimiques [2, 3].

Le phénomène de thixotropie ne provient pas du squelette granulaire inerte mais de la pâte de ciment. Dans la première partie de cet article, nous présenterons donc des résultats expérimentaux obtenus sur pâtes de ciment. Ces résultats nous permettront de poser les bases de la modélisation du comportement thixotrope des matériaux cimentaires et d'illustrer le lien entre formulation du matériau et thixotropie.

Puis, dans une deuxième partie, nous montrerons comment cette thixotropie peut influencer les conditions de mise en œuvre industrielle de ces matériaux et nous présenterons quelques exemples d'outils d'ingénierie permettant de prédire la vitesse de structuration d'un béton adaptée à un processus de mise en œuvre.

2. Thixotropie des matériaux cimentaires

Nous avons donc d'abord étudié séparément les propriétés des pâtes cimentaires dans leur régime solide, puis dans leur régime liquide en s'intéressant en particulier aux transitions entre ces deux régimes. Nous nous sommes ainsi intéressés à la solidification progressive des pâtes de ciment, à travers la mesure de l'évolution au cours du temps de leur module élastique (en première approximation relié au seuil de contrainte par une relation de proportionnalité). Typiquement, ce module augmente au cours du temps de manière très significative (voir Fig. 1), ce qui fournit une information précise sur les effets mécaniques de la restructuration au cours du temps due à la thixotropie. Nous avons effectué

cette étude sur de nombreuses formulations à diverses températures d'étude et nous avons constaté que les évolutions des modules élastiques au cours temps de diverses formulations étudiées sont analogues, *i.e.* les courbes correspondantes s'expriment uniquement en fonction du temps divisé par un temps caractéristique θ (voir Figure 4) qui reflète la vitesse de restructuration du matériau [4]. La dépendance de θ avec la température et la formulation reflète la compétition entre les effets de l'agitation thermique et les interactions entre particules (à travers la concentration des divers éléments) [5]. Nous avons ainsi montré que θ décroît lorsque la température augmente, ce qui signifie que, comme attendu, la restructuration est plus rapide quand l'agitation thermique augmente.

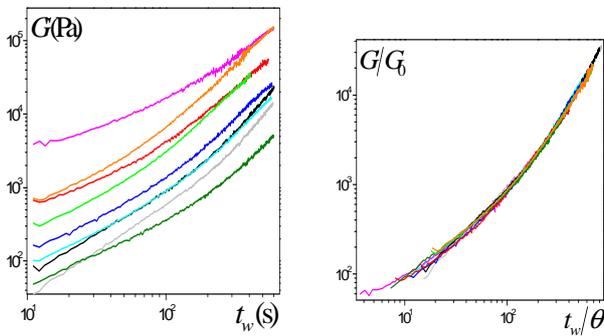


Figure 1. (gauche) Module élastique G' en fonction du temps de repos t_w pour une pâte de ciment à différentes températures et différentes proportions de nano-silice et de superplastifiants. (droite) Module élastique divisé par le module de référence en fonction du temps divisé par le temps caractéristique.

Nous avons également montré les spécificités de la transition solide-liquide servant de base à la mise en place d'outils de modélisation pertinents [6, 7]. Nous avons ainsi montré à l'aide d'un Imageur par Résonance Magnétique que ce type de matériaux ne peut s'écouler à un gradient de cisaillement inférieur à une valeur critique $\dot{\gamma}_c$ en dessous de laquelle la déstructuration due au cisaillement l'emporte sur la structuration naturelle du matériau. Cela signifie que ce type de fluide ne peut s'écouler en cisaillement homogène à faible vitesse et que nécessairement une localisation du cisaillement se produit dans ce cas.

Ceci nous a permis d'identifier un modèle très simple décrivant relativement bien la diversité des évolutions du comportement des pâtes de ciment dans différentes conditions d'écoulement. Nous disposons ainsi d'un modèle dont les principaux paramètres ont un sens physique macroscopique [8]. Nous avons ensuite extrapolé de ces travaux un modèle applicable aux bétons dérivé du modèle de Bingham et des constatations réalisées sur pâtes de ciment [9]. Ce modèle fait

apparaître un temps caractéristique de structuration T et un terme dû à la déstructuration dont l'intensité dépend du taux de cisaillement et d'un paramètre intrinsèque adimensionnel α .

$$\tau = (1 + \lambda)\tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} \quad (1)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} = \frac{1}{T} - \alpha \lambda \dot{\gamma} \quad (2)$$

3. Conséquences pratiques

Dans la pratique, la thixotropie d'un matériau cimentaire peut d'abord paraître effrayante : le fait que le matériau se fige au repos peut rendre coûteuses les conséquences d'un arrêt un peu trop prolongé de bétonnage. Considérons par exemple un système de pompage de BAP. Compte tenu de la fluidité du matériau à mettre en œuvre, la puissance maximum de la pompe est relativement réduite. Après une pause « trop » longue, le béton peut se figer dans le tuyau (*i.e.* son seuil de contrainte apparent augmente) ; la puissance de la pompe est alors insuffisante pour redémarrer l'écoulement et le circuit de pompage doit être intégralement démonté.

Mais l'ingénieur peut aussi trouver des conséquences positives au phénomène de thixotropie. Par exemple, quel risque y a-t-il à rendre un béton plus fluide ? Celui de voir apparaître dans le matériau des instabilités (*i.e.* sédimentation des plus gros granulats) [10]. Lorsque le béton sort du malaxeur ou du camion toupie, sa pâte de ciment est dans un état déstructuré ; son seuil d'écoulement est faible garantissant une mise en œuvre aisée du béton. Une fois le coulage terminé, la pâte de ciment, désormais au repos, se fige et son seuil apparent augmente rapidement, stabilisant ainsi les inclusions granulaires face à l'action de la gravité. Ainsi, les formulations de BAP (plus thixotropes) se trouvent pour la plupart situées à la frontière entre le domaine dans lequel la fluidité du mélange est maximale et le domaine dans lequel la ségrégation de ses composants sous l'effet de la gravité est significative. La thixotropie de leur pâte de ciment constitutive limite alors l'intensité de la sédimentation.

Un autre exemple du phénomène de thixotropie au service de l'ingénieur est celui de la pression exercée sur les coffrages par les BAP lors de leur coulage. Du fait de leur fluidité, les ingénieurs s'attendaient lors des premières utilisations des BAP dans les années 90 à mesurer des pressions hydrostatiques sur les parois des coffrages [11]. Ceci aurait limité de fait les hauteurs de voiles réalisables. Or, pour des vitesses de remplissage faibles, il a été constaté que les pressions sont inférieures aux pressions hydrostatiques initialement attendues. Dans le cas d'un béton traditionnel, la contrainte horizontale s'exerçant sur un coffrage est fortement inférieure à la pression hydrostatique car une partie du poids du

matériau est reprise par les parois par mobilisation d'une contrainte de cisaillement dont l'intensité est inférieure ou égale au seuil de contrainte du béton. Dans le cas des BAP, le seuil du matériau lors de sa mise en œuvre est si faible que ce phénomène devrait être négligeable et la pression devrait être hydrostatique. Nous avons modélisé la transition liquide-solide qui survient lors du remplissage d'un coffrage et son influence sur la pression exercée par le béton sur les parois de celui-ci [12]. Lors du remplissage, une partie du béton déjà mis en place n'est pas affectée par l'écoulement du béton sus-jacent. Cette zone au repos se fige et voit son seuil d'écoulement augmenter. Une partie de son poids est ainsi progressivement reprise aux parois par mobilisation de cette contrainte seuil croissante, ce qui « soulage » les couches sous-jacentes. La pression au fond du coffrage ne résulte alors plus du poids de la colonne de béton mais de ce poids diminué de la reprise aux parois. Compte tenu de son origine, ce phénomène de réduction ne peut se produire que si le temps caractéristique de structuration du béton est plus court que le temps caractéristique de levée du béton dans le coffrage. Dans ce cas, l'augmentation totale de pression n'est pas hydrostatique et des voiles de grande hauteur peuvent être coulés sans le recours à des coffrages surdimensionnés (en résistance mécanique) comme c'est le cas la plupart du temps. Nous avons développé à partir de notre modèle de thixotropie une méthode simple de prédiction de la pression sur les coffrages en fonction de la vitesse de levée et de la vitesse de structuration au repos d'un béton donné. Les résultats de ce modèle se sont avérés capable de reproduire des mesures obtenues sur chantier sur matériaux réels (voir Fig. 2) et permettent le dimensionnement de coffrages réels sur chantiers.

Une dernière manifestation de la thixotropie des nouveaux bétons qui peut paraître anodine dans un premier temps mais dont les conséquences sur les résistances mécaniques à long terme du béton sont à surveiller est ce que nous appellerons ici le « coulage multicouches ». Lors du coulage d'une dalle, le point de coulage du béton provenant du camion toupie est déplacée de façon à remplir l'intégralité du coffrage mais cette phase de mise en œuvre prend un certain temps et il existe un délai de recouvrement entre les couches successives de matériau. Le béton déjà mis en place se fige et, lors d'un deuxième passage, un béton sortant du camion toupie, déstructuré donc fluide, est coulé sur un béton qui a eu le temps de se figer (quelques minutes suffisent) et est donc plus « ferme » (Cf. Fig. 3).

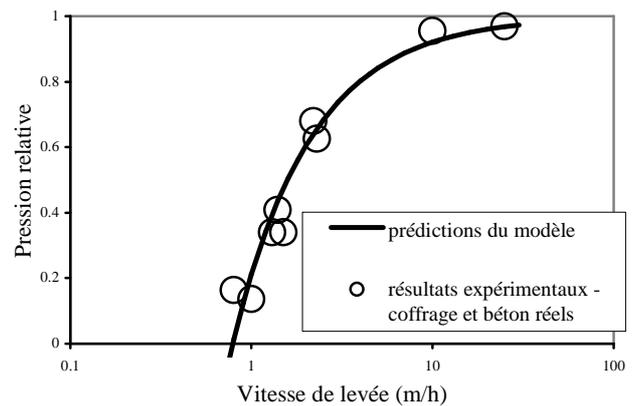


Figure 2. Comparaison entre pressions sur les parois prédites par notre modèle et mesures sur coffrages réels [12].



Figure 3. Coulage multi-couches (image tiré du chantier expérimental du projet National Béton Autoplaçants). La dernière coulée (plus claire) recouvre, au centre, la coulée précédente (plus sombre).

Ces deux couches peuvent ne pas se mélanger et, dans le cas de BAP, toute vibration étant proscrite, il est impossible de rattraper cette anomalie. Ce phénomène engendre alors des hétérogénéités dans la structure finale. Nous avons par exemple réalisé des essais à 28 jours sur des éprouvettes de béton coulées en deux couches séparées d'un intervalle de 15 minutes et constaté une diminution de 45% de l'effort nécessaire à la rupture de ces éprouvettes en flexion 3 points [13]. De façon à éviter que ne se forment des couches distinctes lors de la mise en œuvre, il faut qu'une couche s'étalant sur une couche précédemment arrêtée se mélange suffisamment avec cette dernière. Il s'agit là encore d'un problème d'écoulement très complexe qui a été traité à la fois numériquement et pour lequel nous avons proposé en première approche une analyse simple [14]. Elle consiste à comparer les contraintes générés par le poids et l'écoulement de la deuxième couche au seuil apparent de la première couche après un temps de repos donné. Un remélange des deux couches n'a lieu que si les contraintes exercées permettent de remettre en écoulement la première couche. Les résultats obtenus (voir Fig. 4) permettent non seulement de comprendre le rôle joué par les différents paramètres rhéologiques dans ce problème, mais aussi d'estimer les valeurs qu'ils doivent prendre pour obtenir un mélange correct et de définir pour un

matériau donné un délai critique de recouvrement au delà duquel la résistance mécanique de l'élément réalisé est affecté par le coulage multicouches (voir Fig. 5).

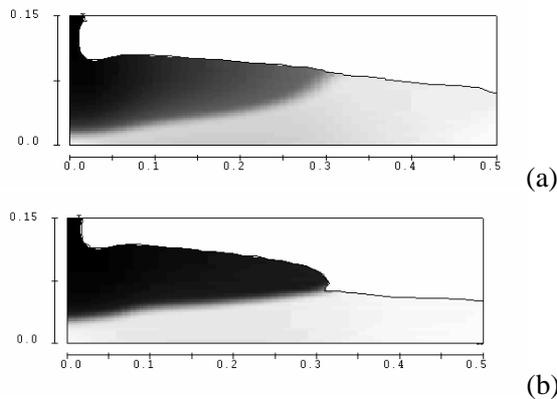


Figure 4. Simulations numériques du coulage en deux couches d'un béton thixotrope. (a) pour un temps de repos de 5 minutes, les deux couches se mélangent. (b) pour un temps de repos de 20 minutes, les deux couches restent distinctes.

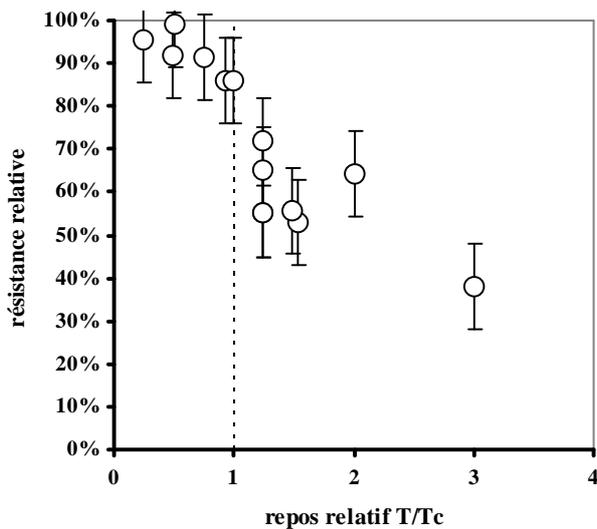


Figure 5. Résistance relative (ratio entre la résistance mesurée et la résistance du matériau coulé en une couche) en fonction du temps de repos relatif (ratio entre le temps écoulé entre les deux couches et le temps critique de recouvrement).

Nous avons ainsi pu montrer que les **BAP non thixotropes** (faible vitesse de structuration) sont des matériaux adaptés à la réalisation d'éléments horizontaux où le risque de coulage multicouches est dominant. De façon inverse, lors du coulage de voiles de grande hauteur, des **BAP fortement thixotropes** permettent de réduire la pression sur les coffrages. A chaque élément réalisé, son matériau idéal.

4. Références bibliographiques

- [1] Kalousek, G.L., A new instrument for measuring thixotropy, *Cem. Concr. Res.*, 3 (1973) 315-323.
- [2] Otsubo, Y., Miyai, S., Umeya, K., Time-dependant flow of cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 10 (1980) 631-638.
- [3] Banfill, P.F.G., Saunders, D.C., On the viscosimetric examination of cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 11 (1981) 363-370.
- [4] G. Ovarlez, P. Coussot, The physical age of soft-jammed systems, *Phys. Rev. E* 76, 011406 (2007).
- [5] Ovarlez, G., Roussel, N., Coussot, P., Liquid/solid transition and aging of thixotropic materials: temperature and concentration dependence – Application to concrete mix-design, *Rencontres du Groupe Français de Rhéologie*, 2007, Clermont Ferrand.
- [6] Jarny, S., *Thixotropie des pâtes cimentaires*, Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 2004.
- [7] Jarny, S., N. Roussel, S. Rodts, R. Le Roy, P. Coussot, Rheological behavior of cement pastes from MRI velocimetry, *Cem. Concr. Res.*, 35, 1873-1881 (2005)
- [8] Roussel, N., Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, 35 (2005) 1656-1664.
- [9] Roussel N, A thixotropy model for fresh fluid concretes: theory, validation and applications, *Cem. Concr. Res.*, 36(10) (2006) 1797–1806.
- [10] Roussel, N., A Theoretical Frame to Study Stability of Fresh Concrete, *RILEM Materials and Structures*, 39, 75-83 (2006)
- [11] Billberg, P., Form pressure generated by self-compacting concrete, *Proceedings of the 3rd international RILEM Symposium on Self-Compacting Concrete, RILEM PRO33 Reykjavik, Iceland*, (2003) 271-280.
- [12] Ovarlez, G., Roussel, N. A physical model for the prediction of lateral stress exerted by self-compacting concrete on formwork, *RILEM Materials and Structures*, 37, 239-248 (2006).
- [13] Coussot, P., Roussel, N., Quantification de la thixotropie des matériaux cimentaires et de ses effets, *Revue Européenne de Génie Civil*, 10 (2006) 45-63.
- [14] Roussel, N., Cussigh, F., Multi-layer casting of SCC : the mechanical consequences of thixotropy, soumis pour publication dans *Cem. Concr. Res.*

Caractérisation des mousses de brut lourd par la rhéologie

P. Abivin¹, I. Hénaut¹, J.-F. Argillier¹, M. Moan²

¹IFP

1 & 4 avenue de Bois-Préau
92852 Rueil-Malmaison cedex

²Université de Bretagne Occidentale

Laboratoire de Rhéologie
6, avenue Le Gorgeu
29238 Brest cedex 3

Résumé : Le pétrole subit une dépressurisation lors de sa production et de son transport vers la surface. Les hydrocarbures les plus légers (méthane, éthane, etc.) peuvent alors passer à l'état gazeux sous l'effet du changement des conditions thermodynamiques. Dans une huile conventionnelle peu visqueuse, ces dernières coalescent rapidement et l'écoulement est alors intermittent avec production successive d'huile et de gaz. Dans une huile lourde très visqueuse, les bulles sont stabilisées pendant plusieurs heures et le brut produit conserve l'aspect d'une mousse pseudo stable. Ces bruts difficiles à produire constituent d'importantes réserves et les compagnies pétrolières cherchent à optimiser leur récupération. Notre étude vise donc à évaluer les pertes de charge dans le puits lors de la production de cette mousse en quantifiant les cinétiques d'évolution des bulles et leur impact sur la viscosité. Nous avons dépressurisé différentes huiles chargées en gaz dissous dans la cellule sous pression d'un rhéomètre à contrainte imposée. Des visualisations ont été effectuées par imagerie aux rayons X et par des essais sur une huile minérale transparente. La viscosité des mousses ainsi créées a été suivie dans le temps, de la formation des bulles jusqu'à leur échappement de la phase liquide. Son évolution dans le temps a été quantifiée par des modèles rhéologiques et la détermination de constantes de lois cinétiques du premier ordre. Ce procédé nous a permis d'étudier l'influence de différents paramètres comme la vitesse de cisaillement ou la viscosité de l'huile sur l'évolution des bulles dans le milieu. Les mesures rhéologiques ont également mis en évidence le rôle de la vitesse de cisaillement sur la formation, l'évolution et la viscosité des mousses, notamment dans le cas de bulles déformées.

Mots-clé : Mousse, viscosité, cisaillement, déformation, bulles, brut lourd.

1. Introduction

Lorsque le pétrole est produit, il subit des changements thermodynamiques qui amènent les éléments les plus légers (méthane, éthane,...) à passer à l'état gazeux sous forme de bulles. Dans un brut conventionnel, celles-ci coalescent rapidement et on observe une production alternée de brut et de gaz en sortie de puits. Il apparaît en revanche que lors de la production de pétrole lourd, les bulles restent piégées dans le liquide, lui donnant un aspect de mousse au chocolat. De plus, des études sur champs ont montré que les rendements sont supérieurs à ceux attendus lorsque le brut lourd est produit sous cette forme [1, 2].

Cette étude propose de caractériser l'effet de bulles de gaz dans un brut lourd par le suivi de la viscosité de la mousse dans le temps. Après avoir décrit le protocole expérimental, nous verrons que, dans certaines conditions de cisaillement, la viscosité de la dispersion peut se

révéler inférieure à celle du brut sans gaz. Ce comportement permet d'expliquer les taux de production élevés de brut lourd sous forme de mousse.

2. Protocole expérimental

Les rhéomètres MCR501 d'Anton Paar et AR2000 de TA Instruments, chacun équipé d'une cellule sous pression (jusqu'à 150 bars) régulée en température, permettent l'application d'une pression sur l'échantillon par l'intermédiaire d'un ciel gazeux. Les mesures de viscosité sont effectuées par une géométrie à ailettes ou une hélice (Fig. 1) afin de limiter les problèmes de glissement et d'assurer un bon mélange.

L'huile est d'abord saturée en gaz à une pression donnée. En agitant l'échantillon sous pression, du gaz se dissout progressivement dans le liquide. La mesure de la viscosité permet de suivre une diminution (effet de dilution)

jusqu'à l'équilibre. Le fluide est alors considéré comme saturé sous ces conditions thermodynamiques

La mousse est créée par dépressurisation jusqu'à la pression atmosphérique (ouverture d'une vanne). Tout au long du processus de formation et d'évolution des bulles, la viscosité du mélange est suivie. Ce protocole expérimental nous a ainsi permis de mesurer l'effet de différents paramètres physico-chimiques tels que la composition, la viscosité, la quantité de gaz dissous et la vitesse de cisaillement sur la viscosité des *foamy oils*.



Fig. 1 : Rhéomètres MCR501 d'Anton Paar et AR2000 de TA Instruments équipés de cellule sous pression et leur géométrie respective en médaillon.

Des études sur les magmas [3] ou sur des polymères [4] ayant montré l'influence de la vitesse de cisaillement sur la viscosité des dispersions de bulles, cette étude se consacre à l'effet du taux de cisaillement et considère séparément les cas des bulles sphériques et des bulles déformées.

3. Viscosité des mousses de bruts lourds : cas des bulles sphériques

Dans cette partie, les mesures de viscosité sont effectuées en régime oscillatoire (2% de déformation, 5 Hz), ce qui ne déforme pas les bulles présentes dans le brut. La figure 2 compare les réponses d'un brut (appelé HO1) saturé à 90 bars en azote et du même brut ne contenant pas de gaz dissous. Les deux échantillons sont dépressurisés instantanément de 90 bars à la pression atmosphérique.

Pour le brut sans gaz dissous, la viscosité chute brusquement dès la dépressurisation en raison de la piézoviscosité. Il apparaît en effet que la pression influe beaucoup sur la viscosité des bruts lourds [5]. Après cette chute, elle se stabilise en quelques minutes. Dans le cas du brut saturé, la viscosité est plus faible, le gaz dissous ayant l'effet d'un diluant. Son évolution peut être décrite en trois étapes.

1- Comme dans le cas du brut non gazé, on assiste dans un premier temps à une baisse due à la chute de pression du système.

2- La deuxième étape est marquée par une remontée relativement rapide de la viscosité.

3- Enfin, la viscosité remonte très lentement jusqu'à atteindre celle du brut sans gaz dissous. La présence de bulles a été vérifiée par des visualisations directes et en scannant la cellule aux rayons X.

Le dégazage entraîne donc ici une augmentation de la viscosité due à l'appauvrissement de la matrice en gaz dissous et aux bulles. Cependant, la viscosité du brut gazé reste inférieure à celle du brut seul pendant tout le processus.

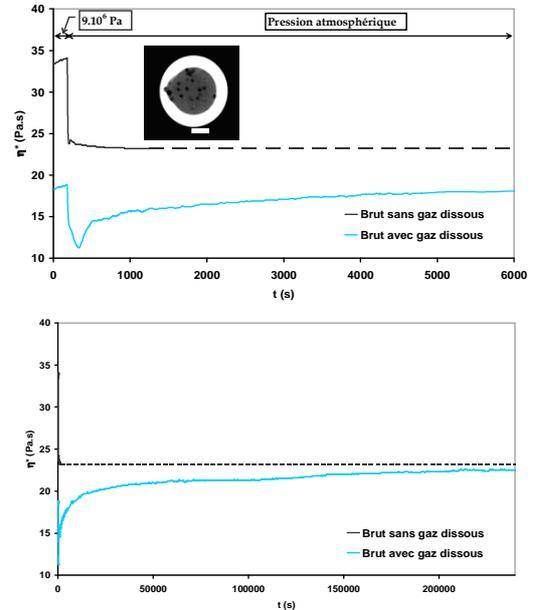


Fig. 2 : Comparaison entre la viscosité complexe du brut gazé et du brut sans gaz dissous subissant une dépressurisation de 90 bars à la pression atmosphérique pendant les premières minutes (en haut) et à long terme (en bas). En médaillon, visualisation aux rayons X, l'indicateur blanc mesure 10 mm.

Dans le but de mieux évaluer l'évolution de la viscosité avec le temps, un modèle cinétique a été construit. L'évaluation de la viscosité tient compte des effets de la pression, de la présence de bulles et de la quantité de gaz dissous. Les détails de ce modèle sont présentés dans un article précédent [6]. Pour prendre en compte la présence de bulles, nous avons utilisé le modèle de Batchelor pour des sphères dures, les bulles demeurant sphériques dans nos conditions. Pour la cinétique du système, nous avons considéré les différents états physiques du gaz :

- le gaz en solution dans le brut,
- le gaz sous forme de bulles,
- le gaz échappé dans le ciel gazeux

et en avons évalué l'influence sur la viscosité du mélange. L'évolution de ces grandeurs dans le temps est décrite par des deux cinétiques du premier ordre : la première décrit le passage du gaz dissous vers les bulles et la deuxième décrit le désengagement des bulles de gaz de la phase liquide vers le ciel gazeux. Ce modèle possède ainsi trois paramètres ajustables : la constante de dilution et les deux constantes cinétiques. Il permet de décrire les évolutions de viscosité des mousses de brut lourd (Fig. 3) sur une large gamme de viscosité et de quantité de gaz dissous [5].

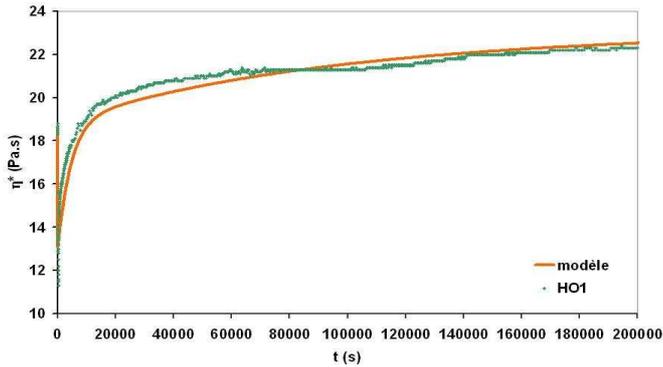


Fig. 3 : Comparaison entre le modèle et les données expérimentales.

Ce modèle calcule en chaque instant la viscosité de la matrice et l'évolution de la fraction volumique de gaz dans le brut. La figure 4 montre ainsi l'évolution dans le temps de ces deux grandeurs et de la viscosité relative, rapport de la viscosité de la mousse sur la viscosité de la matrice liquide. On observe que la viscosité relative est relativement élevée et que l'apport de bulles est donc important à prendre en compte dans le calcul de la viscosité. La correspondance de notre modèle avec les mesures expérimentales (Fig. 3) montre que l'utilisation du modèle de Batchelor est justifiée : la présence de bulles conduit à une augmentation de la viscosité lorsque les bulles sont sphériques.

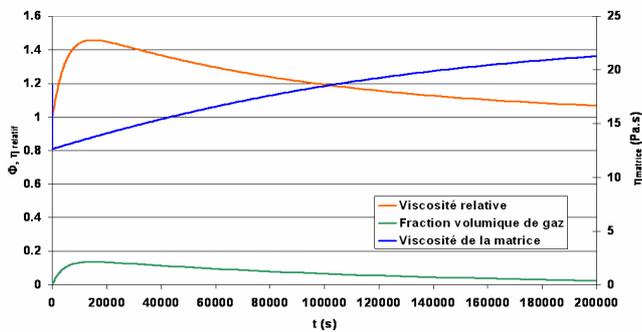


Fig. 4 : Suivi de la fraction volumique de gaz, de la viscosité de la matrice et de la viscosité relative du brut calculées par le modèle pour HO1.

4. Viscosité des mousses de bruts lourds : cas des bulles déformées

La viscosité de la mousse a été également mesurée en régime continu sous différentes vitesses de cisaillement, maintenues constantes pendant tout le processus de dégazage. La figure 5 montre l'effet du taux de cisaillement sur la viscosité de la mousse. Nous y avons tracé les viscosités normalisées par la viscosité du brut sans gaz dissous. Alors qu'en régime oscillatoire la viscosité normalisée remonte vers 1, elle se stabilise à une valeur inférieure à 1 sous l'effet du cisaillement. Plus le cisaillement est élevé, plus la viscosité apparaît faible.

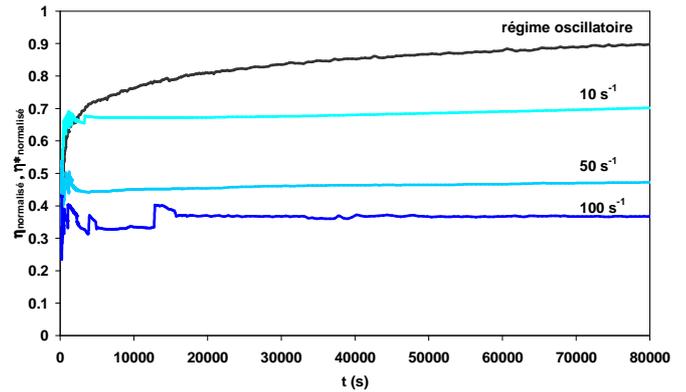


Fig. 5 : Évolution de la viscosité de la mousse normalisée par la viscosité du brut non gazé sous différentes vitesses de cisaillement.

La nucléation des bulles étant accélérée sous cisaillement [7], ce plateau de viscosité n'est pas dû au maintien du gaz à l'état dissous, mais à la présence des bulles déformées par le cisaillement. Différentes études menées sur les magmas ou les polymères fondus ont en effet montré que la déformation des bulles pouvait mener à diminuer la viscosité relative de la mousse à des valeurs inférieures à 1 [3, 4]. Elles utilisent généralement le nombre capillaire. Il s'agit du rapport des effets visqueux sur les effets de la tension superficielle et se définit ainsi :

$$Ca = \frac{\eta_{\text{suspendant}} \cdot \dot{\gamma} \cdot r_{\text{bulle}}}{\sigma} \quad (1)$$

où $\dot{\gamma}$ est la vitesse de cisaillement, $\eta_{\text{suspendant}}$ la viscosité de la matrice, r_{bulle} le rayon de la bulle et σ la tension superficielle. La viscosité tend à déformer la bulle alors que la tension superficielle a tendance à en restaurer la sphéricité. Au-delà d'un nombre capillaire critique, les bulles sont déformées et la viscosité apparente du fluide diminue. Dans notre cas, les nombres capillaires calculés pour des bulles d'1 mm de diamètre (moyenne prise suivant nos observations directes de bulles au scanner, Fig. 2) varient entre 1,3 et 12. De plus, des observations directes de bulles déformées sur une huile silicone nous ont permis de constater que les bulles sont très déformées pour un nombre capillaire d'environ 2 (Fig 6).



Fig. 6 : visualisation d'une bulle déformée par le cisaillement.

Afin de mieux évaluer l'impact des bulles déformées sur la viscosité de la mousse, il est nécessaire de visualiser les bulles pendant la mesure de viscosité en régime continu. Le Multipass Rheometer (MPR) est un outil permettant d'étudier la viscosité et la formation de bulles sous contrôle de la pression (jusqu'à 180 bars). Il a été mis au

point par Mackley *et al.* (1995) [8] et consiste en une section de mesure (capillaire ou une fenêtre de visualisation) positionnée entre deux chambres dans lesquelles deux pistons hydrauliques servocommandés peuvent être déplacés séparément ou simultanément. Ces pistons peuvent ainsi contrôler la pression du fluide et faire circuler l'échantillon dans la section de mesure. Des capteurs de pression donnent alors la perte de charge subie par le fluide. Une huile silicone transparente (MO2) est comparée à la même huile avec des bulles (Fig. 7). Une correction des pertes de charge liée à la compressibilité des bulles est apportée. Les résultats montrent que la présence de bulles peut amener à une diminution de la viscosité de la mousse sous certaines conditions. Les pertes de charges sont en effet plus faibles avec la présence de bulles et ces dernières apparaissent de plus en plus déformées sous l'effet du cisaillement.

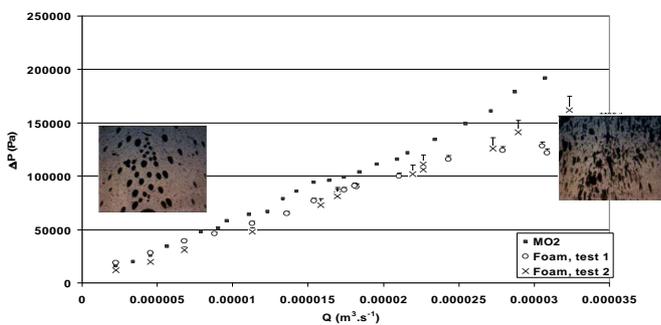


Fig. 7 : Pertes de charge subie par une huile silicone sans bulle et de la même huile avec des bulles mesurées par le Mmultipass Rheometer.

La valeur de la viscosité normalisée en dessous de 1 (Fig. 5) s'explique donc pas la déformation des bulles sous écoulement. La stabilité de la mesure dans le temps s'explique par la différence de vitesse de remontée entre une bulle sphérique et une bulle allongée. La valeur du coefficient de friction pour une bulle (loi de Stokes) et une ellipsoïde allongée (loi de Perrin [9]) de même volume varie en effet d'un facteur 2. La stabilité de la mesure s'explique donc par un maintien des bulles dans la matrice sous l'effet de l'écoulement. Le cisaillement déforme et rompt les bulles les plus grosses, ce qui ralentit leur remontée. Il se forme alors un réseau de bulles allongées et stables qui abaissent la viscosité du mélange. La mousse se comporte comme un matériau stratifié avec une composante non visqueuse (le gaz). La viscosité apparente globale apparaît dès lors inférieure à celle de la matrice seule.

Notons que l'application du modèle cinétique évoqué plus haut ne donne évidemment pas de bons résultats sous cisaillement, l'hypothèse selon laquelle les bulles mènent à une augmentation de viscosité étant alors fausse.

5. Conclusion

Lorsque les bulles apparaissent après la dépressurisation d'un brut, elles modifient grandement les propriétés d'écoulement du pétrole. Si elles sont sphériques, les modèles de sphères dures modélisent avec précision la viscosité de la dispersion. Les bulles induisent donc une augmentation de la viscosité. Sous certaines conditions de cisaillement en revanche, la viscosité relative de la mousse peut devenir inférieure à 1 et se stabiliser à cette faible valeur. Ce comportement est dû à la déformation des bulles. Les bulles allongées sont stables longtemps dans le fluide et la mousse se comporte alors comme un matériau stratifié avec une phase non visqueuse, le gaz. La viscosité apparente de la dispersion se révèle alors inférieure à celle de la matrice liquide. Les conditions de cisaillement apparaissent donc cruciales pour évaluer la viscosité des mousses de brut lourd.

- [1] de Mirabal, M., G. Rojas, R. Gordillo, H. Rodriguez et M. Huerta. Impact of foamy oil mechanism on the Hamaca oil reserves, Orinoco Belt - Venezuela. *SPE paper 36140*. (1996).
- [2] Smith, G.E. Fluid flow and sand production in heavy oil reservoirs under solution-gas drive. *SPE Production Engineering*. 3(2): p. 169-180 (1988).
- [3] Rust, A.C. et M. Manga. Effects of bubble deformation on the viscosity of dilute suspensions. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 104: p. 53-63 (2002).
- [4] Tuladhar, T.R. et M.R. Mackley. *The development of polymer foam microstructure : experimental observations and matching modelling for polystyrene foams using different blowing agent*. Présenté à 7th World Congress of Chemical Engineering. Glasgow, Scotland (2005).
- [5] Abivin, P. *Comportement rhéologique des huiles lourdes moussantes*. Thèse de doctorat. Université de Bretagne Occidentale (2007).
- [6] Abivin, P., I. Hénaut, J.-F. Argillier et M. Moan. Viscosity behavior of foamy oil: experimental study and modeling. *Petroleum Science and Technology*. **sous presse** (2007).
- [7] Favelukis, M., Z. Tadmor et R. Semiat. Bubble growth in a viscous liquid in a simple shear flow. *AIChE Journal*. 45(4): p. 691-695 (1999).
- [8] Mackley, M.R., R.T.J. Marshall et J.B.A.F. Smeulders. The multipass rheometer. *Journal of rheology*. 39(6): p. 1293-1309 (1995).
- [9] Perrin, F. Mouvement Brownien d'un ellipsoïde. I. Dispersion diélectrique pour des molécules ellipsoïdales. *J. Phys. Radium*. 7: p. 497-511 (1934).

Propriétés des écoulements denses de neige

P. Rognon^{1,2}, H. Bellot¹, F. Ousset¹, F. Chevoir², M. Naaïm¹ et P. Coussot²

1) CEMAGREF, 2 rue de la Papeterie, BP 76 38402 Saint-Martin d'Hères France

2) LMSGC, Institut Navier, 2 allée Kepler, 77420 Champs sur Marne, France

Résumé : Pour déterminer les caractéristiques rhéologiques de la neige naturelle, nous avons réalisé une centaine d'écoulements dans une géométrie de type canal en variant la pente et débit. La particularité de ces expériences est que, pour accéder à la neige naturelle, elles se déroulent en haute montagne. Les écoulements permanents et uniformes sont caractérisés par leur profil de vitesse qui révèle une fine couche basale fortement cisailée surmontée d'une couche beaucoup moins cisailée. Nous interprétons cette variation abrupte du taux de cisaillement comme une conséquence d'une modification de la microstructure de la neige lors des écoulements. La cohésion entre grains de neige ne résiste pas dans la couche inférieure des écoulements, soumises aux plus fortes pressions. Cette couche est alors formée de grains isolés, alors que de larges agrégats perdurent dans la couche supérieure. Un modèle de type « granulaire » décrit le comportement de chacune de ces couches en considérant des tailles de grains différents.

Mots-clé : Neige, Expérience, Canal, Ecoulement bicouche, Granulaire

1. Introduction

Comprendre comment coule la neige est crucial pour définir les zones exposées aux avalanches et concevoir des dispositifs de protection appropriés. Mais, au même titre que les poudres ou le sable humide, la neige appartient à la large catégorie des matériaux granulaires cohésifs dont les propriétés rhéologiques sont encore mal comprises. Quelle loi de comportement décrit les écoulements de neige ? Quel est le rôle de la cohésion entre les grains sur ce comportement ? Jusqu'à présent, ces questions sont largement ouvertes, et y répondre est un défi sérieux compte tenu de la complexité du matériau.

Au cours de leur métamorphose, la forme et les propriétés d'adhésion des grains de neige évoluent considérablement. Les grains de *neige fraîche* présentent de fines branches de glace qui se subliment ou se cassent facilement dans le manteau neigeux. Par température négative, le manteau neigeux est alors composé de petits grains (environ 0.1 mm), appelés *grains fins*, reliés entre eux par des ponts de glace. Quand la température devient positive, les grains fins se transforment en grains plus gros (quelques millimètres) appelés *grains ronds*, reliés par des ménisques liquides. Très certainement, ces différents types de grains donnent lieu à différents comportements rhéologiques.

Dans cet article, nous présentons les propriétés rhéologiques des écoulements de neige de type grains fins. La discussion se base sur une série d'expériences d'écoulement de neige naturelle en canal, à pente et débit variés. La particularité de ces expériences est qu'elles se

déroulent en haute montagne. La partie 2 décrit le mode opératoire. Dans la partie 3, nous identifions les caractéristiques des écoulements. Dans la partie 4, nous interpréterons l'origine de ces caractéristiques à l'échelle des grains et de leur organisation. Les résultats présentés ici brièvement sont détaillés dans les références [1-4].

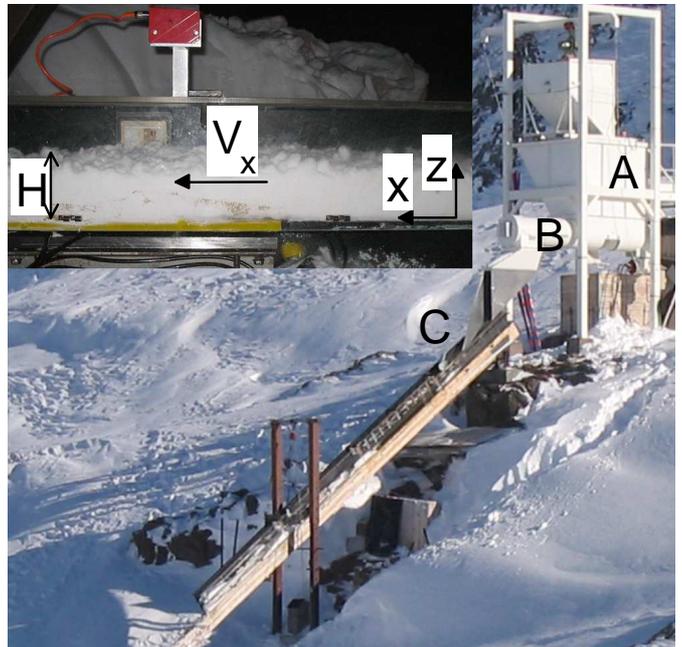


Figure 1 Dispositif expérimental, situé au Col du Lac Blanc (Alpe d'Huez, 2830m). La neige prélevée manuellement à proximité du dispositif est stockée dans la trémie (A) et injectée par une vis sans fin (B) dans le canal (C). Les écoulements sont caractérisés par leur l'épaisseur H (trois points de mesure le long du canal), et leur profil de vitesse $V_x(z)$.

2. Protocole expérimental

A cause de sa transformation rapide, la neige est difficilement transportable. C'est pourquoi le Cemagref de Grenoble a développé une plate-forme expérimentale au Col du Lac Blanc (2830m) qui permet d'avoir accès à la neige naturelle en quantité suffisante de décembre à avril. Le dispositif expérimental est un canal d'écoulement long dix mètres et large de vingt centimètres (figure 1). Sa pente est ajustable entre 30° et 45° et son fond est tapissé de papier de verre dont la taille des aspérités est comparable à celle des grains de neige : environ 0.2 mm. La neige est injectée dans le canal à débit constant et ajustable (entre 0 et $0.2 \text{ m}^3/\text{s}$), grâce à un système trémie-vis extractrice. Les écoulements durent environ dix secondes pour un mètre cube de neige, et sont caractérisés par les mesures de l'épaisseur et du profil de vitesse $V_x(z)$ à la paroi (mesure par corrélation de signaux optiques rétro diffusés par la neige en écoulement).

Les expériences sont réalisées de nuit à des températures comprises entre -3°C et -25°C , de sorte qu'il n'y ait pas d'eau liquide. Elles mobilisent quatre personnes pendant trois jours pour une dizaine d'écoulements. En tout, environ cent écoulements ont été réalisés à pente et débit variés, ce qui constitue une base de donnée unique qui permet d'identifier les caractéristiques des écoulements de neige.

3. Caractéristiques des écoulements

La microstructure de la neige varie entre les expériences, et est modifiée lors des opérations de préparation. Néanmoins, en sélectionnant la neige de type grains fin, il apparaît que les propriétés des écoulements ne varient que très peu entre les essais réalisés au cours de trois hivers. Il est donc possible d'extraire des caractéristiques communes aux écoulements de ce type de neige.

3.1 Trois régimes d'écoulements

Le débit Q des écoulements est fixé par le système d'alimentation. Il est relié à la vitesse moyenne

$$U = \frac{1}{H} \int_0^H V_x(z) dz \text{ et l'épaisseur } H \text{ de la couche en}$$

écoulement, $Q=UH$, et est constant le long du canal. Les mesures de l'épaisseur H réalisées le long du canal mettent en évidence trois régimes d'écoulements en fonction de l'inclinaison. Si la pente est inférieure à environ 33° , les écoulements sont *décélérés*. L'épaisseur augmente (donc la vitesse moyenne diminue) le long du canal. Au contraire, si la pente est supérieure à environ 41° , les écoulements sont *accélérés*. L'épaisseur diminue (donc la vitesse moyenne augmente) le long du canal. Entre ces deux extrêmes, les écoulements sont *uniformes*. Leur épaisseur et leur vitesse sont constantes le long du

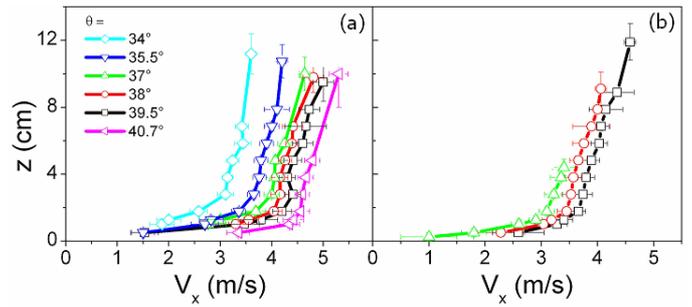


Figure 2 Profil de vitesse des écoulements stationnaires pour (a) différentes pentes et une épaisseur similaire et (b) différentes épaisseurs et une même pente (35°). Les barres d'erreur correspondent aux fluctuations temporelles des mesures de vitesse (STD $\sim 0.5 \text{ m/s}$). Les points les plus hauts correspondent à la vitesse à la surface des écoulements, déduite de la corrélation des épaisseurs mesurées le long du canal, et l'erreur verticale représente les fluctuations temporelles de l'épaisseur due au système d'alimentation (STD $\sim 1 \text{ cm}$).

canal. Dans ce dernier régime, la pression P et la contrainte de cisaillement S dans l'écoulement compensent exactement les contraintes motrices liées à la gravité g . En supposant que la masse volumique de la neige ρ est constante dans l'épaisseur, elles sont de type hydrostatique :

$$\begin{bmatrix} P \\ T \end{bmatrix} = \rho g (H - z) \begin{bmatrix} \cos \theta \\ \sin \theta \end{bmatrix}. \quad (1)$$

3.2 Profils de vitesse

Les profils de vitesse présentent une forme caractéristique (figure 2). Quelles que soient la pente et l'épaisseur, les écoulements sont fortement cisailés dans une fine couche basale et beaucoup moins cisailés dans une large couche supérieure. Des profils de vitesse comparables ont été mesurés dans les rares écoulements expérimentaux de neige et sur deux avalanches réelles [5-8]. En première approximation, ces profils peuvent être décrits par un taux de cisaillement moyen dans la couche supérieure ($\dot{\gamma}_u$), un taux de cisaillement moyen dans la couche inférieure ($\dot{\gamma}_b$) et son épaisseur (z_b). La figure 3 trace ces grandeurs pour plusieurs écoulements à pente et épaisseur variées. L'épaisseur de la couche basale, environ 1cm, est essentiellement constante. Les taux de cisaillement de chacune des couches diffèrent de plusieurs ordres de grandeur. Ils augmentent tous deux avec la pente, mais alors que le taux de cisaillement de la couche inférieure augmente avec l'épaisseur des écoulements, celui de la couche supérieure diminue. Cette diminution de $\dot{\gamma}_u(H)$ est surprenante, car elle signifie que plus cette couche est cisailée, plus les contraintes qu'elle développe sont faibles. Or une telle loi de comportement ne peut donner lieu à un écoulement stable (ce qui peut être démontré par une analyse de stabilité linéaire [4,9]). Par conséquent, la loi de comportement varie lorsque l'épaisseur des écoulements varie.

4. Interprétation

Les propriétés rhéologiques de la neige se distinguent de celles des fluides usuels et présentent des différences notables entre les couches basales et supérieures des écoulements. Nous proposons ici une interprétation de l'origine d'un tel comportement hétérogène à l'échelle de l'organisation des grains de neige. Nous appuierons cette interprétation par une comparaison avec un modèle de type granulaire.

4.1 Développement d'une structure bicouche

La neige injectée par le système d'alimentation est une mixture homogène de grains isolés (~0.1mm) et d'agrégats dont la taille peut atteindre quelques centimètres. Le développement d'une structuration bicouche des écoulements peut s'expliquer de la manière suivante : les ponts solides qui relient les grains supportent les contraintes relativement faibles de la couche supérieure, mais sont rompus par les contraintes plus fortes combinées à l'action abrasive de la rugosité dans la couche basale. Il se développerait ainsi une couche basale faite de grains isolés surmontée d'une couche faite d'un mélange d'agrégats de grandes taille. Une telle structuration semble confirmée par deux observations visuelles : des agrégats sont visibles à la surface des écoulements tout le long du canal et, à la fin des écoulements, quelques couches de grains isolés restent piégées par la rugosité basale.

4.2 Comportement granulaire

Les écoulements denses de grains sans cohésion, monodisperses (taille d) et sans fluide interstitiel ont fait l'objet de nombreuses études [10-12]. Bien que certaines questions restent ouvertes, leur loi de comportement semble pouvoir s'exprimer sous une forme frictionnelle :

$$\mu^* = \frac{T}{P} = \mu_s^* + bd\dot{\gamma}\sqrt{\frac{1}{P}}. \quad (2)$$

Cette loi de comportement équivaut à celle d'un fluide à seuil dont la contrainte seuil T^c augmente avec la pression, $T^c = P\mu_s^*$ et dont la viscosité apparente est fonction de la pression et de la taille des grains, $bd\sqrt{P}$. Les constantes b et S^c dépendent de la nature des grains. Sur un plan incliné, de tels écoulements granulaires présentent les mêmes régimes d'écoulement que la neige : ils sont uniformes sur une large gamme de pente, ralentis pour les pentes inférieures et accélérés pour les pentes supérieures. Les écoulements uniformes présentent un profil de contrainte hydrostatique (1) et, en accord avec la prédiction de la loi de comportement (2) intégrée dans ce profil de contraintes, un profil de taux de cisaillement de type Bagnold :

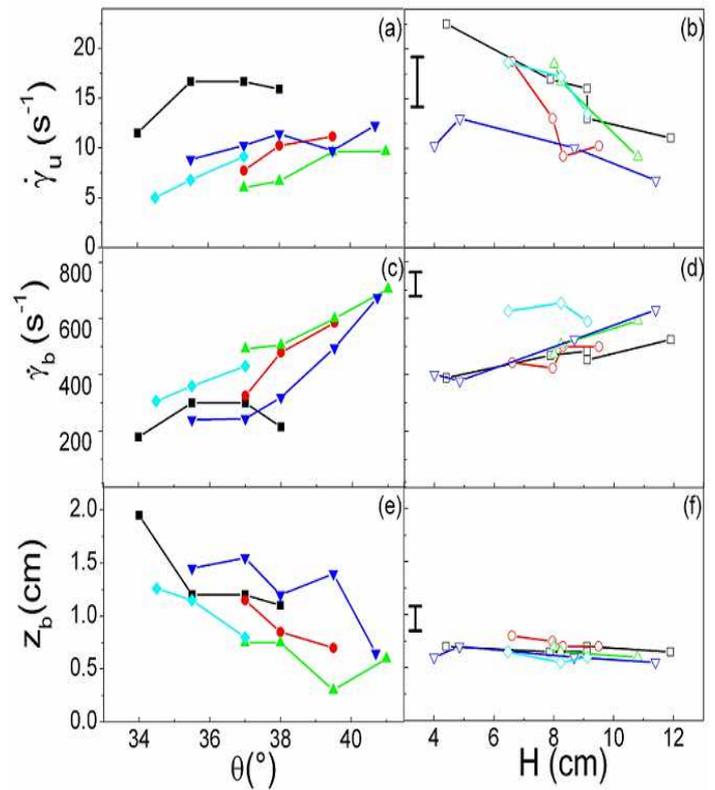


Figure 3 Taux de cisaillement moyen dans chacune des couches et épaisseur de la couche basale en fonction de la pente pour une des épaisseurs similaires, $H \sim 10$ cm (colonne gauche) et en fonction de l'épaisseur pour une même pente, $\theta = 35.5^\circ$ (colonne droite). Les données sont issues de l'ajustement bilinéaire des profils de vitesses, avec comme variables ces trois grandeurs, la vitesse en $z=0$ étant considérée nulle. Prendre en compte une vitesse de glissement de l'ordre de 1m/s (comme le suggère la figure 2) n'affecterait que peu ces résultats. Les barres d'erreur sont estimées par l'incertitude sur les mesures de vitesse. Chaque point représente un écoulement, et chaque symbole une série d'écoulements réalisés la même nuit, c'est à dire sans évolution notable des grains de neige.

$$\dot{\gamma}(z) = \frac{\tan \theta - \mu_s^*}{bd} \sqrt{(H-z)\rho g \cos \theta} \quad (3)$$

Il est remarquable que le taux de cisaillement soit inversement proportionnel à la taille des grains. A l'interface entre une couche de grains de neige isolés ($d \sim 0.1$ mm) et une couche d'agrégats ($d \sim 1$ cm), cette dépendance prédit bien une différence de taux de cisaillement de plusieurs ordres de grandeurs. D'autre part, le profil de type Bagnold (3) appliqué à chacune des couches prédit une augmentation du taux de cisaillement avec la pente, et avec l'épaisseur. C'est ce qui est observé avec la neige, à l'exception du taux de cisaillement de la couche supérieure qui diminue avec l'épaisseur. Une explication est que plus les écoulements sont épais, plus les agrégats ont la possibilité d'être grands dans la couche supérieure, ce qui tendrait, selon (3), à y faire diminuer le taux de cisaillement.

5. Conclusion

Nous avons mis en évidence les propriétés rhéologiques de la neige naturelle de type grains fin grâce à des expériences in-situ d'écoulement en canal instrumenté, à pente et débit variés. Malgré la métamorphose continue des grains, les écoulements de neige présentent des caractéristiques génériques qui diffèrent de celles de fluides usuels. En premier lieu, les écoulements atteignent un régime uniforme dans une large gamme de pente (entre environ 33° et 41°), sont décélérés pour les pentes plus faibles et accélérés pour les pentes plus fortes. En régime uniforme, les écoulements sont composés d'une fine couche basale fortement cisailée surmontée d'une couche beaucoup moins cisailée.

Nous interprétons cette différence de comportement comme une conséquence d'une modification de la microstructure de la neige induite par le cisaillement. Dans la couche basale, les ponts solides entre les grains ne résistent pas aux fortes contraintes et les agrégats sont brisés en grains isolés. Cette transformation du matériau diminue sa viscosité apparente, et le taux de cisaillement est donc fort dans cette couche. En revanche, les agrégats ne sont pas brisés dans la couche supérieure soumise à des contraintes plus faibles. La viscosité apparente y est donc plus élevée et le taux de cisaillement plus faible. Le faible taux de cisaillement dans la couche supérieure favorise la formation de nouveaux ponts solides en augmentant le temps de contact entre grains. Au contraire, la formation de ponts solides dans la couche inférieure est défavorisée par le fort taux de cisaillement.

Un comportement rhéologique de type granulaire sans cohésion décrit qualitativement le comportement de chacune des couches en considérant des tailles de grains différentes. Enfin, remarquons que les premières études rhéologiques des écoulements de grains cohésifs ou polydispersés révèlent des comportements similaires à celui observé avec la neige [13-15]. Néanmoins, ce travail appelle plusieurs études complémentaires, notamment pour mieux comprendre l'effet de la rugosité basale et explorer le comportement de la neige fraîche et de la neige humide, souvent présentes dans les avalanches.

Pour leur travail en conditions difficiles et leurs apports scientifiques, nous remercions Thierry Faug, Guillaume Chambon, Florence Bouvet-Naaïm, Xavier Ravanat, François Xavier Cierco, Michaël Bächer, Géremy Robert, Sarah Xuereb et Chloé Blois.

[1] Bouchet, A. *Etude expérimentale des avalanches de neige sèche*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, France (2003).

[2] Bouchet, A. Naaïm, M. Ousset, F. Bellot, H. and Cauvard, D. Experimental determination of constitutive equations for dense and dry avalanches: presentation of the set-up and first results. *Surveys in Geophysics*, 24, 525-541 (2003).

[3] Rognon, P. *Rhéologie des matériaux granulaires cohésifs- Application aux avalanches de neige dense*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Champs-sur-Marne, France (2006). Accès en ligne : <http://pastel.paristech.org/2450>

[4] Rognon, P. Chevoir, F. Bellot, H. Ousset, F. Naaïm, M. and Coussot, P. Rheology of dense snow flows: Inferences from steady state chute-flow experiment. *Soumis à J. Rheology* (Avril 2007).

[5] Nishimura, K. and Maeno, N. Contribution of viscous force to avalanches dynamics. *Annals of Glaciology*, 12, 202-206 (1989).

[6] Kern, M.A. Tiefenbacher, F. and McElwaine, J.N. The rheology of snow in large chute flows. *Cold Regions Sciences and Technology*, 39, 181-192 (2004).

[7] Gübler, H. Measurements and modelling of snow avalanche speeds. In *Avalanches Formation, Movement and Effects* (ed. Salm, B. and Gübler, H.), IAHS, Press Institute of hydrology, Wallingford, Oxfordshire, 405-420 (1987).

[8] Dent, J.D. Burell, K.J. Shmidt, D.S. Louge, M.Y. Adams, E.E. and Jazbutis, T.G. Density, velocity and friction measurement in a dry-snow avalanches. *J. Glaciology*, 26, 247-252 (1998).

[9] Coussot, P. *Rheometry of pastes, suspensions and granular material*. (Wiley, New-York, 2005).

[10] GdR MiDi. On dense granular flows. *Euro. Phys. J. E*, 14, 341-365 (2004).

[11] da Cruz, F. Emam, S. Prochnow, M. Roux, J-N. and Chevoir, F. Rheophysics of dense granular materials : discrete simulation of plane shear flow. *Phys Rev. E*, 72, 021309 (2005).

[12] da Cruz, F. *Écoulement de grains secs : frottement et blocage*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, Champs-sur-Marne, France (2004). Accès en ligne : <http://pastel.paristech.org/946>

[13] Rognon, P. Roux, J-N. Naaïm, M. and Chevoir, F. Dense flows of bidisperse assemblies of disks down an inclined plane. *Phys. Fluids*, 19, 058101 (2007).

[14] Rognon, P. Roux, J-N. Naaïm, M. and Chevoir, F. Rheophysics of cohesive granular materials. *Europhys. Lett.* 74, 644-650 (2006).

[15] Rognon, P. Roux, J-N. Naaïm, M. and Chevoir, F. Dense flow of cohesive granular materials. *Soumis à Journal of fluid Mechanics* (Avril 2007).

Caractérisation non intrusive et non destructive de la stabilité rhéologique et de la gélification par la technique de spectroscopie d'onde diffuse multi-speckle

Laurent Brunel

Formulation, 10 Impasse Borde Basse, 31240 L'Union, France,

Résumé: L'analyse par la technique DWS multi-speckle de la dynamique des franges d'interférence aléatoires (speckle) produites par une onde laser diffusée par un milieu visco-élastique peut être une alternative à la mesure des modules visqueux et élastique G' et G'' avec un rhéomètre en mode oscillatoire. Cette technique, comprise dans les méthodes de micro-rhéologie, étudie la dynamique des particules browniennes. La cinétique de leur déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle$ informe sur la rhéologie du milieu si celle-ci est la même à l'échelle microscopique et macroscopique. On montrera les limitations pour une mesure absolue mais aussi le grand intérêt pour un suivi relatif de l'évolution au cours du temps du module visco-élastique. Les forces mises en jeu se placent en effet toujours en dessous du seuil d'écoulement. La mesure est non-intrusive, non destructive et est très simple à réaliser. Nous décrivons un calcul de corrélation plus rapide, robuste et plus simple à mettre en oeuvre que la corrélation classique. Un traitement de signal adaptatif rapide est aussi décrit pour les évolutions rhéologiques rapides (séchage). Nous montrons enfin une acquisition plus complète et son interprétation, adapté à une évolution rhéologique plus lente comme par exemple une gélification.

Mots clefs: rhéologie, DWS, speckle, micro-rhéologie, séchage, gélification

1. Introduction

Depuis le fin des années 1990 [1], nous savons qu'il est possible de mesurer les propriétés rhéologiques $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ d'un milieu complexe par la mesure des fluctuations thermiques ou autrement dit de la cinétique de déplacement de particules browniennes de taille connue en suspension dans ce milieu. La technique fonctionne pour des suspensions de particules ou émulsions dans un fluide visqueux, dans un gel ou même pour le cas de suspensions très concentrées. Le principe de cette technique est de détecter l'évolution temporelle des grains de speckle produits par la diffusion d'une onde laser par le produit étudié. La dynamique de la figure de speckle permet de remonter à celle des particules ayant contribué à la diffusion de la lumière. Dans l'hypothèse où les propriétés rhéologiques à l'échelle de la particule sont les mêmes qu'à l'échelle macroscopique (celle du rhéomètre), le mouvement de ces particules reflète les propriétés visco-élastiques du milieu. Il est donc possible de retrouver $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. Et ceci dans une large gamme de fréquences car le caractère fractal du mouvement brownien excite toutes les fréquences mécaniques à la fois. Malheureusement, dans un contexte industriel, la formulation exacte des produits étudiés est insuffisamment connue pour appliquer cette technique de manière complète. Il est néanmoins envisageable de réaliser des mesures relatives permettant de suivre au cours du temps

l'évolution de la viscosité et de l'élasticité du produit. Après avoir décrit le dispositif optique et l'analyse du signal, nous décrirons comment suivre un processus de gélification en constatant l'augmentation relative de G' et G'' au cours du temps à travers l'analyse de la courbe de corrélation du champ speckle. Ensuite, nous montrerons que l'on peut suivre un processus de séchage (évaporation de solvant, réarrangement, réticulation, vieillissement) par une mesure optique dépendante de la viscosité. L'instrument Horus® permet déjà de produire une cinétique d'un paramètre simplifié que nous appelons « cadence speckle » liée à la viscosité du produit.

2. Montage optique

La technique développée par Formulation est basée sur celle appelée Spectroscopie en Onde Diffusée (DWS, Diffuse Wave Spectroscopy), une extension de la classique Diffusion Dynamique de la lumière (DLS, Dynamic Light Scattering) [2,3] adaptée aux milieux concentrés et opaques. Plus précisément, il s'agit de DWS "multi-speckle", étudiée par divers groupes [4,5]. Pour des raisons pratiques, nous adoptons le montage en rétrodiffusion, présenté dans la figure 1. Un faisceau laser est injecté dans l'échantillon. Une partie de la lumière cohérente incidente est rétro-diffusée et détectée par un capteur vidéo matriciel. Si l'échantillon est un tant soit peu

diffusant, l'image obtenue a une structure granuleuse aléatoire singulière appelée tavelure optique, plus connue sous le terme "speckle" [6]. Il s'agit de franges d'interférences entre les rayons lumineux ayant aléatoirement diffusés dans le produit. La forme de ces grains de speckle ne dépend pas au premier ordre des propriétés macroscopiques de l'échantillon illuminé mais seulement de la forme de la tache laser et de la distance entre celle-ci et la caméra. Par contre, si la micro-structure diffusante a une activité dynamique telle qu'un mouvement de particules, cette activité provoque des fluctuations temporelles des grains de speckle et donc des variations aléatoires de l'intensité lumineuse sur l'image vidéo.

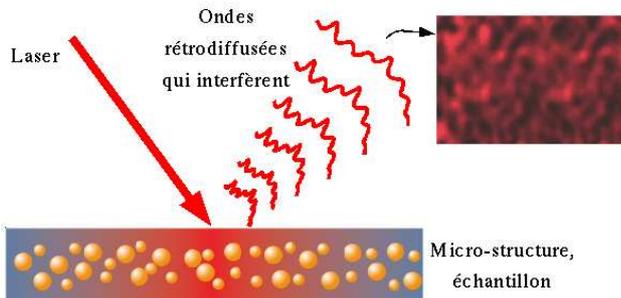


Figure 1: principe de la mesure. Le mouvement des franges d'interférence aléatoires (speckle) produites par la diffusion du laser dans le milieu renseigne sur les mouvements nanométriques de la microstructure de l'échantillon analysé.

3. Micro-rhéologie

Afin de quantifier la cinétique de décorrélation de l'intensité du champ électrique I , on utilise traditionnellement la fonction d'auto-corrélation g_2 (avec t temps de l'expérience et τ le temps de corrélation considéré):

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t)I(t+\tau) \rangle_{\text{time}}}{\langle I^2 \rangle_{\text{time}}} \quad (1)$$

La moyenne $\langle \rangle$ se fait sur tous les pixels de l'image. Maret, Pine et al [4,5] ont montré la relation entre g_2 et le déplacement quadratique moyen $\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle$ des particules ayant diffusé la lumière. Cette relation nécessite la connaissance précise de la densité de probabilité (PDF) du nombre de diffusions des photons. Cette densité de probabilité peut-être estimée avec la longueur de transport l^* du produit, son absorption optique, la forme et la taille du récipient [7]. Il est possible aussi de calibrer cette PDF grâce à une suspension connue de particules browniennes. En pratique, cette étape de calcul est difficile à réaliser dans toute sa précision. Dans le cas d'une suspension monodisperse de particules de taille connue, Mason a établi ensuite une relation entre $\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle$ et le module complexe $G^*(\omega)$ grâce à une généralisation de l'équation de Stokes-Einstein [1]. Comme il n'est pas toujours possible de

connaître avec précision les caractéristiques optiques du produit et la granulométrie des particules diffusantes, nous allons nous contenter dans la suite de l'interprétation de l'évolution dans le temps de l'auto-corrélation de la figure de speckle. En s'appuyant sur les travaux de Mason [8], on peut tirer des informations relatives très intéressantes sur l'évolution rhéologique du produit au cours du temps.

4. Distance inter-images

Dans le but de réduire la quantité de calculs nécessaires pour une électronique embarquée, nous introduisons [9] une nouvelle façon d'estimer la corrélation entre 2 images de speckle avec la notion de distance inter image, nombre toujours positif qui évalue la similitude entre deux images de speckle:

$$d_2 = \{ \sum [I_2(x,y) - I_1(x,y)]^2 \}^{1/2} \quad (2)$$

Avec $I_1(x,y)$ et $I_2(x,y)$ les intensités lumineuses pour les pixels de coordonnées (x,y) des images 1 et 2. Par rapport à g_2 , cette formule utilise des soustractions au lieu de multiplications [10] et ne nécessite pas de calibration de la structure de bruit constant de caméra. Il est à noter que Schätzel [11] a introduit ce calcul avec la notion de "fonction de structure" pour des signaux optiques temporels pour un seul détecteur. Il montre en outre que, pour les forts taux de photons, ce calcul est avantageux en présence de bruit par rapport au calcul de corrélation g_2 . Ainsi, si on considère l'évolution d'une image de speckle qui va progressivement se déformer au cours du temps, cette distance d_2 , entre une première image prise comme référence et cette image, va aller de 0 vers une asymptote de valeur d_{2max} correspondant à une décorrélation complète de l'image.

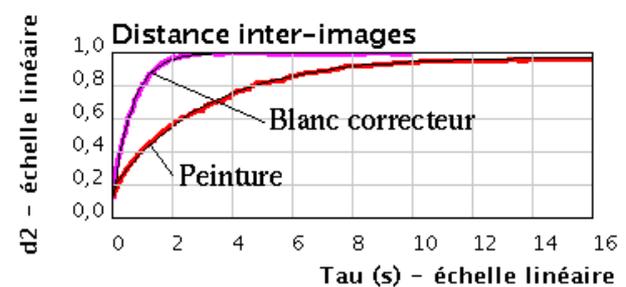


Figure 2: exemple d'évolution temporelle (échelle de temps linéaire) de la distance d_2 normalisée entre une image de speckle prise comme référence et les images successives acquises au cours du temps. Le lissage est une courbe exponentielle.

Relation entre g_2 et d_2 :

Il est important de noter que dans le cas où la densité de probabilité de l'intensité lumineuse est la même pour tous les pixels, il existe une relation simple

entre d_2 et g_2 (n : nombre de pixels, I intensité lumineuse pour chaque pixel):

$$d_2 = [2n(\langle I^2 \rangle - g_2 \langle I \rangle^2)]^{1/2} \quad (3)$$

5. Vitesse de l'évolution rhéologique

Suivant la vitesse de variation des propriétés rhéologiques nous adaptons la manière d'acquérir et de traiter le signal speckle. Si cette vitesse est grande rapport au temps de corrélation du speckle, il est préférable d'utiliser l'algorithme ASII (décrit plus loin) spécialement développé pour suivre la formation de revêtements de surface (coating). Si cette vitesse est faible, on va montrer que l'on peut acquérir une série de courbes complètes de distance inter-image ou encore une représentation 2D. Notons qu'il existe aussi un traitement plus complexe: la TRC (Time Resolved Correlation) [12] qui permet une acquisition du signal speckle dans toute sa richesse.

6. Variations lentes: Stabilité rhéologique

Pour les cas où le temps caractéristique de l'évolution rhéologique du produit analysé est bien supérieur au temps de corrélation du champ speckle, il est suffisant d'acquérir une succession de courbes de corrélation complètes. L'interprétation de ces courbes en termes d'évolution relative de la viscosité et de l'élasticité fournira des informations sur l'évolution rhéologique du produit. Pour cette expérience on utilise une caméra CMOS rapide (FillFactory) et une diode laser de 3 mW. Le montage en rétrodiffusion permet de suivre le déplacement moyen des particules sur une distance de quelques nm à quelques dizaines de nm. L'acquisition des images se fait par petits films successifs couvrant une large gamme de fréquences allant de 1670 images/s à 0,2 image/s. On donnera ici comme exemple le suivi de gélification par refroidissement d'un gel commercial. Sur la figure 4 sont disposées les courbes de corrélation acquises chaque minute. L'axe des temps est à l'échelle logarithmique. On peut montrer que la distance inter image est directement connectée au déplacement quadratique moyen des particules. La relation entre les deux (figure 3) est non-linéaire et dépend de la forme et taille du récipient ainsi que de la turbidité du produit. Cependant, il est clair qu'une augmentation de la distance inter image reflète un déplacement des particules. Il faut donc simplement voir l'axe y de la figure 4 comme le déplacement des particules.

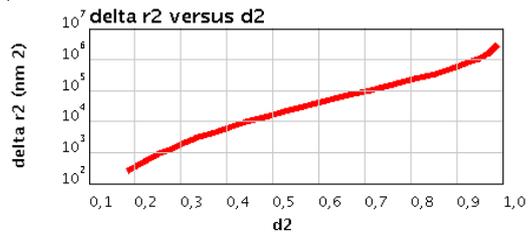


Figure 3: relation entre la distance inter image normalisée et le déplacement quadratique moyen des particules pour le cas rétrodiffusion et produit semi-infini.

On observe au départ une courbe typique d'un fluide visqueux: un seul front dont la position horizontale dépend directement du module visqueux. Au départ ce front est sur la gauche (vers $\tau = 3 \cdot 10^{-3}$ s) montre une faible viscosité et il se déplace vers la droite sur 3 décades (vers $\tau = 3$ s) vers un état environ 1000 fois plus visqueux. On observe aussi la formation progressive d'un plateau intermédiaire typique du blocage de la diffusion brownienne des particules par une matrice. La hauteur de ce plateau descend, ce qui indique l'augmentation du module élastique du gel. Ici, la non connaissance précise de la relation entre d_2 et $\langle \Delta r(\tau)^2 \rangle$ ne nous permet pas de donner une évaluation précise de l'évolution du module élastique mais seulement un ordre de grandeur. La figure 5 montre une autre représentation des mêmes données qui est intéressante pour situer rapidement les dates caractéristiques de l'expérience, comme le temps de gélification par exemple. On y voit aussi l'étalement des couleurs intermédiaires à partir de 1h30', montrant visuellement l'apparition d'une prédominance élastique du produit.

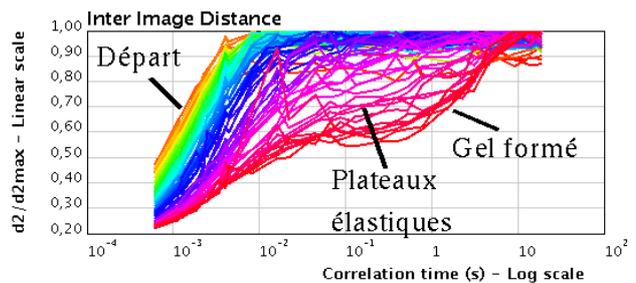


Figure 4: courbes de distance inter images speckle obtenues chaque minute durant la gélification d'un gel commercial. L'échelle horizontale logarithmique indique le temps de corrélation considéré.

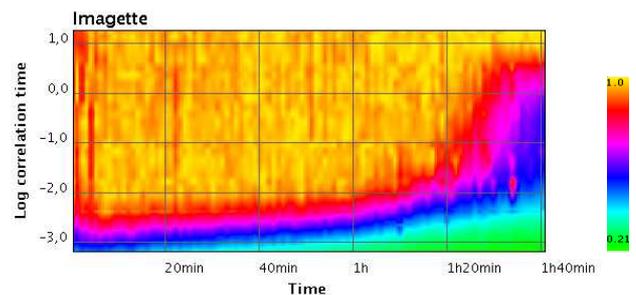


Figure 5: représentation en 2D des données de la figure

précédente. L'axe horizontal est le temps de déroulement de l'expérience. L'axe vertical est le temps de corrélation du speckle considéré (log). La couleur donne la distance inter image: 0 pour 2 images identiques, 1 pour 2 images totalement décorréliées. On observe bien visuellement la date de gélification (1h30).

7. Variations rhéologiques rapides: séchages

Quand les propriétés rhéologiques du produit évoluent très rapidement et que l'on veut suivre efficacement cette évolution, il faut absolument optimiser le traitement du signal speckle pour réagir à ces variations. Ainsi, un traitement du signal efficace appelé ASII (Adaptive Speckle Imaging Interferometry) a été adapté à ces cas [10]. Il est basé sur une simplification de la courbe de distances inter images par une courbe exponentielle (figure 2) et une adaptation à chaque point de mesure de la fréquence d'acquisition des images au comportement du produit. On introduit un nouveau paramètre simple: le «speckle rate» noté SR (Hz), inverse du temps caractéristique de cette exponentielle qui est le temps de corrélation caractéristique de l'image de speckle. Le résultat est une simple cinétique d'évolution de ce paramètre. L'instrument commercial Horus® (figure 6) met en oeuvre ces concepts. La tête optique, montée sur un support mécanique très stable, comprend une diode laser de 1mW et une caméra CMOS de 320x240 pixels avec un temps minimal entre chaque image de 37,5ms. La dynamique de mesure est de 6 décades (10^{-5} Hz à 10Hz).

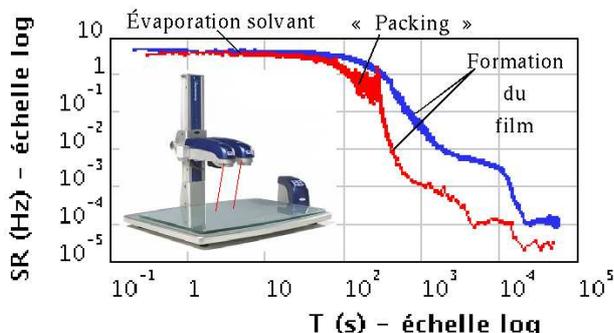


Figure 6: photographie de l'instrument Horus® de suivi du séchage de films et exemples de cinétiques du «speckle rate» dans un graphe double log. La courbe la plus à gauche (orange) correspond à une peinture acrylique commerciale, la courbe de droite (bleu) correspond à une peinture à base de solvant organique.

Ce traitement se contente donc de suivre le front montant de la courbe de corrélation principalement lié à la viscosité du produit. On obtient donc un instrument qui mesure en ligne la viscosité relative du revêtement. La figure 5 montre deux exemples de séchage de peinture de la première seconde jusqu'à une demie journée. La peinture à solvant présente une cinétique par paliers jusqu'à un plateau de 10^{-4}

Hz. La peinture acrylique (à l'eau) montre des fluctuations typiques au moment du packing des gouttes de l'émulsion après 100 à 200 secondes et ensuite une consolidation du film jusqu'à 3000 secondes environ. Dans les deux cas, on observe au départ une chute régulière durant l'évaporation du solvant ou de l'eau. Cette simplification de la technique de micro-rhéologie utilisant la DWS permet de se focaliser sur l'évolution de la viscosité du produit, information souvent très riche pour le formulateur.

8. Conclusion

Cette technique optique permet donc de suivre simplement de façon relative l'évolution relative du module visco-élastique, directement dans le tube, sans contrainte extérieure, sans contact et sans détruire l'échantillon. Elle peut donner aussi une cinétique simple riche en points de mesure même en cas d'évolutions rhéologiques très rapides.

Références

- [1] Particle Tracking Microrheology of Complex Fluids. T. G. Mason,1 K. Ganesan,2 J. H. van Zanten,1 D. Wirtz,1 and S. C. Kuo2. PRL, vol. 79, num. 17, 1997
- [2] Clark, Lancek, and Benedek "A Study of Brownian Motion Using Light Scattering", Amer. J. of Phys. 38, 5 (1970).
- [3] Berne B.J. & Pecora R., Dynamic Light Scattering (Wiley, New York, 1976).
- [4] G.Maret and P.E.Wolf, Z. Phys. B 65, 409 (1987).
- [5] D. J. Pine et al., « Diffusing Wave Spectroscopy », Phys. Rev. Lett. 1988, 60, 1134.
- [6] J.W.Goodman, *In Laser speckles and related phenomena*, (ed. Dainty, J. C.) 9-77 (Springer-Verlag, Berlin, 1975).
- [7] Weitz D. A. and Pine D. J. « *Dynamic Light Scattering, The Method and Some Applications* », edited by W. Brown (Clarendon, Oxford) 1993, p. 719.
- [8] T. G. Mason, « Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalizes Stokes Einstein equation ». Rheology Acta 39, p. 371-378.
- [9] Brunel L., Snabre P., Patent, "Method and device for the analysis of movement in a scattering medium", 25/09/2003, EP1664744, WO 2005/031324
- [10] Brunel L.; Brun A.; Snabre P.; Cipelletti. "Adaptive Speckle Imaging Interferometry: a new technique for analysis of micro-structure dynamics, drying processes and coating formation.". Submitted to Optics Express, June 2007.
- [11] K. Schätzel, "Noise in photon correlation and photon structure functions". Optica acta, 1983, v30 No.2 155-166
- [12] L. Cipelletti, H Bissig, V Trappe, P Ballesta and S Mazoyer, «Time-resolved correlation: a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics », J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S257–S262.

Transition entre un fluide à seuil simple et un matériau thixotrope

A. Ragouilliaux^{1,2}, G. Ovarlez¹, B. Herzhaft² et P. Coussot¹

¹ *Institut Navier, Université Paris-Est, LMSGC, 2 Allée Kepler, 77420 Champs sur Marne*

² *IFP, 1 & 4, avenue de Bois-Préau 92852 Rueil-Malmaison*

Résumé : Dans le but de relier le comportement rhéologique à la microstructure, nous avons formulé un fluide à seuil simple, une émulsion inverse concentrée, et un matériau thixotrope sur la base de la même émulsion avec ajout de particules d'argile. Dans un premier temps nous étudions le comportement rhéologique local de ces deux matériaux par vélocimétrie IRM. Le comportement rhéologique du matériau thixotrope est marqué par un gradient de vitesse critique en dessous duquel on ne peut obtenir d'écoulement permanent. Nous démontrons à partir de mesures en fluage que des liens argileux entre les gouttes sont responsables de la microstructure induisant la thixotropie du matériau chargé. Enfin, nous étudions la structuration sous écoulement du matériau. A partir de l'évolution du gradient de vitesse local dans l'entrefer d'une géométrie Couette, nous montrons que la transition vers l'arrêt peut être généralisée et comparée à un modèle d'agrégation.

Mots-clé : Vélocimétrie IRM, thixotropie, dynamique de l'arrêt, microstructure, agrégation

1. Introduction

Les systèmes dispersés comme les suspensions ou les émulsions concentrées ont un seuil d'écoulement. L'origine physique de celui-ci correspond aux répulsions électrostatiques dans le cas des suspensions concentrées et aux répulsions stériques dues à l'encombrement pour les émulsions concentrées. Les matériaux thixotropes ont également un seuil d'écoulement mais leurs comportements sont marqués par des évolutions temporelles sous une sollicitation constante. Ces dernières sont dues à des phénomènes structurels induits par l'agrégation des éléments dispersés [1]. Le lien entre le comportement rhéologique macroscopique et la structure sous jacente au niveau microscopique n'est pas trivial. Ici, par le biais de mesures rhéologiques conventionnelles et par vélocimétrie IRM, nous chercherons à déterminer ce lien en étudiant la transition entre le comportement rhéologique d'une émulsion inverse concentrée, fluide à seuil simple, et une émulsion concentrée chargée en particules d'argile organophile induisant une structure et donnant donc des propriétés thixotropes au matériau. Pour cela, nous avons étudié dans un premier temps le comportement macroscopique des deux matériaux et notamment la transition entre le fluide à seuil simple et le matériau thixotrope. Nous avons ensuite déterminé l'origine de la structure responsable de la thixotropie du matériau chargé. Puis, nous appliquons le résultat obtenu dans une analyse microstructurale de l'arrêt de l'écoulement du matériau thixotrope dans l'entrefer large d'une géométrie de Couette cylindrique.

2. Matériaux et techniques de mesure

2.1 Matériaux

Comme indiqué ci-dessus, nous allons étudier deux matériaux. Le premier, correspondant à un fluide à seuil simple, est une émulsion de saumure (300g/L) dispersée dans de l'huile (HDF 2000, Total Solvent) contenant préalablement 2% en volume de surfactants (Sorbitan Monooléate). La concentration étudiée est de 70%, ce qui lui procure un seuil d'écoulement apparent [2]. La saumure est dispersée dans l'huile + surfactant en utilisant un mélangeur Silverson L4RT à une vitesse de 6000tr/min. Les gouttes ainsi formées sont quasiment monodisperses de diamètre 2 μm ($\pm 20\%$).

Le second matériau est basé sur la même émulsion inverse dans laquelle nous ajoutons des particules d'argile organophile (Bentone 38, Elementis Specialties) à hauteur de 3% du volume d'huile. Les particules primaires font 1 μm de long pour 10 nm d'épaisseur et 100 nm de large. Le traitement organophile est obtenu par greffage de polymère à la surface des argiles, qui sont ajoutées dans le mélange huile/surfactant avant l'émulsification réalisée au Silverson L4RT.

2.2 Techniques de mesure

En rhéométrie conventionnelle, nous avons réalisé des fluages à différentes contraintes imposées à l'aide d'un rhéomètre Bohlin C VOR 200. Le matériau étudié est précisailé avant chaque mesure sous une contrainte élevée (5x la contrainte max. imposée lors des expériences). Dans ces expériences nous regardons l'évolution de la déformation sur un temps de 300s. Nous utilisons une géométrie Couette équipée d'une géométrie

de mesure de type vane de rayon interne 2,5 cm et d'un cylindre externe rugueux de rayon 3.6 cm.

Les mesures par vélocimétrie IRM, ont été réalisées dans le dispositif expérimental décrit par Raynaud et al. [3]. Les géométries utilisées sont des géométries rugueuses à cylindres coaxiaux de type Couette, ayant un entrefer de 2 cm.

3. Du fluide à seuil simple au fluide à seuil thixotrope

Pour étudier les propriétés rhéologiques de nos deux fluides nous réalisons dans un premier temps des mesures de profils de vitesse par vélocimétrie IRM. Les figures 1 a. et 1 b. montrent le résultat de ces mesures. Nous observons que l'émulsion pure concentrée à 70% présente un seuil d'écoulement apparent responsable de la zone non cisailée dans l'entrefer dans l'entrefer. Les profils de vitesse sur la figure 1 a. n'évoluent pas sur des temps longs. L'émulsion chargée en particule d'argile présente un écoulement transitoire entre le début des mesures et la localisation finale du profil de vitesse ce qui est la marque de la thixotropie du système formulé.

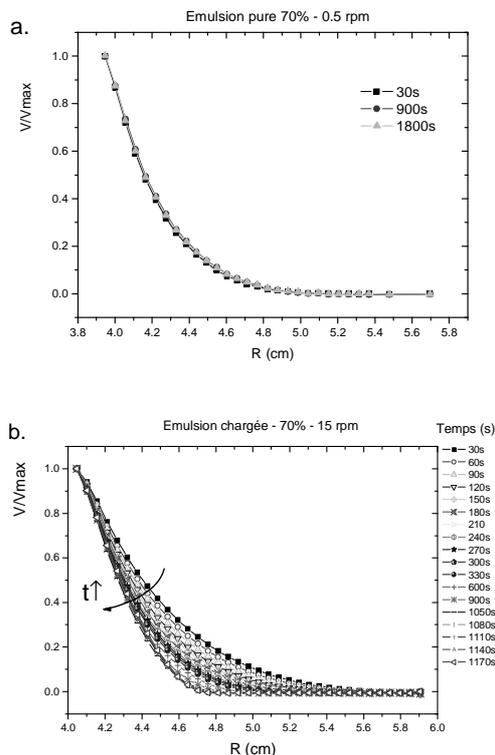


Figure 1 : Profils de vitesse adimensionnés (V/Vmax) pour a. l'émulsion concentrée à une vitesse imposée de 0.5 tr/min, et pour b. l'émulsion chargée à une vitesse de rotation imposée de 15 tr/min.

A partir de ces mesures, nous pouvons reconstruire la courbe d'écoulement locale de chaque matériau pour pouvoir comparer plus avant leur comportement. Pour

cela nous calculons le gradient de vitesse local avec $\dot{\gamma}(r) = -r\partial(v_{\theta}/r)/\partial r$ et la contrainte locale dans l'entrefer avec $\tau(r) = M/2\pi hr^2$, v_{θ} étant la vitesse locale dans l'entrefer, M le couple appliqué, h la hauteur du cylindre de mesure (h = 11cm).

Pour obtenir une courbe d'écoulement la plus complète possible nous imposons plusieurs vitesses de rotation pour chaque matériau. La figure 2 résume l'ensemble de ces mesures locales. Nous observons que l'émulsion pure a un comportement de type fluide à seuil simple qui peut être aisément représenté par un modèle d'Herschel-Bulkley nous donnant un seuil de 7.5 Pa.

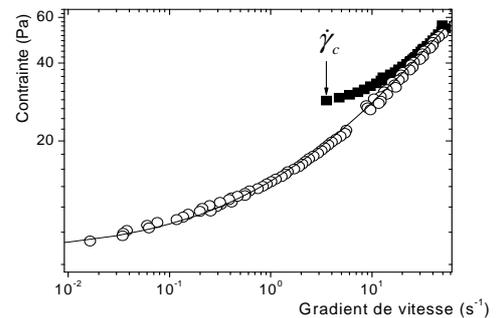


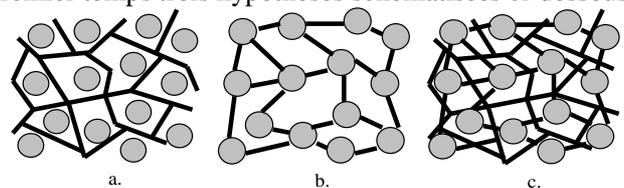
Figure 2 : Courbe d'écoulement locale pour l'émulsion pure (cercle) et l'émulsion chargée (carré plein). Vitesses imposées : 0.5, 15, 50 et 100 tr/min pour l'émulsion pure et 15, 50 et 100 tr/min pour l'émulsion chargée. La ligne noire correspond à un modèle d'Herschel-Bulkley fitté sur nos données ($\tau_c = 7.5$ Pa, $K = 6.5$ Pa.s^{0.5} et $n = 0.5$).

La courbe d'écoulement du matériau chargé en argile est similaire pour les hautes contraintes mais différentes ensuite. En effet, nous observons une discontinuité du rhéogramme pour une valeur de gradient de vitesse critique ($\dot{\gamma}_c$) de 3 s⁻¹ en dessous duquel nous ne pouvons obtenir d'écoulement permanent. Au $\dot{\gamma}_c$, nous avons un seuil d'écoulement de 26 Pa.

Ici nous avons bien un premier matériau qui correspond à un fluide à seuil simple et un second au comportement plus complexe marqué par un régime transitoire et une discontinuité de la courbe d'écoulement correspondant à un matériau thixotrope.

4. Origine microstructurale

Pour décrire cette structure, nous proposons dans un premier temps trois hypothèses schématisées ci-dessous :



La première (a.) correspond à un réseau structurel purement argileux sans interactions avec les gouttes, la

deuxième (b.) correspond à un réseau de liens argileux entre gouttes et la troisième (c.) au mélange de a. et b.. Pour déterminer la structure sous-jacente au comportement thixotrope observé, nous testons dans un premier temps une suspension d'argile organophile (20 %v) dans le mélange huile tensioactif à la base de nos matériaux. Nous testons ce fluide en fluages sous différentes contraintes appliquées.

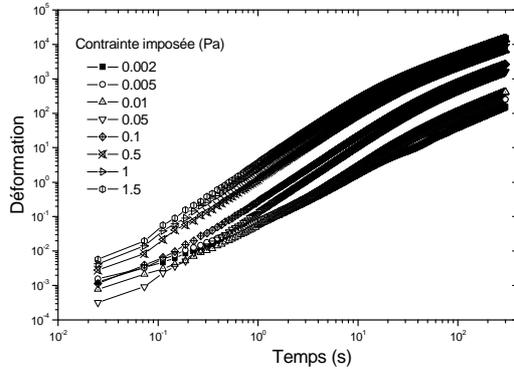


Figure 3 : Evolution de la déformation en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées sur une suspension d'argile à 20%.

Nous observons sur la figure 3 que la déformation atteint une pente unitaire synonyme d'écoulement permanent quelque soit la contrainte appliquée dans la gamme étudiée. Ce matériau ne présente pas de seuil d'écoulement apparent et donc de structure. Nous pouvons alors écarter les interactions argiles/argiles mise en cause dans nos hypothèses a. et c.. Nous vérifions maintenant la dernière hypothèse en ajoutant 5% de gouttes dans une suspension d'argile concentrée cette fois à 3% (Figure 4).

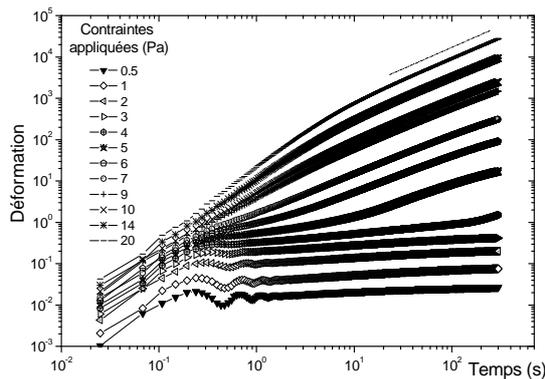


Figure 4 : Evolution de la déformation en fonction du temps pour différentes contraintes appliquées sur une émulsion avec 5% de gouttes et 3% d'argile.

A partir de ces fluages nous retrouvons le comportement d'un matériau thixotrope marqué notamment par une bifurcation de viscosité pour une contrainte de 5 Pa [4, 5]. Au dessus de cette valeur le matériau s'écoule, en dessous, il s'arrête progressivement. Ces mesures sont macroscopiques et ne représentent pas correctement le

comportement du fluide du fait des hétérogénéités existantes dans l'entrefer. Par des mesures simples, nous venons de déterminer l'origine microstructurale en lien avec le comportement macroscopique du matériau thixotrope. Pour aller plus loin, nous allons maintenant analyser l'arrêt du matériau mesuré dans l'entrefer de la géométrie de Couette IRM.

4. Dynamique de l'arrêt

La figure 4 faisait apparaître une bifurcation de viscosité qu'il est possible de retrouver à partir des profils de vitesse de la figure 1 b.

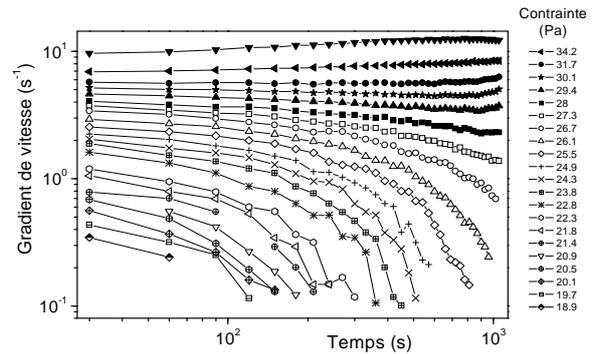


Figure 5 : Evolution du gradient de vitesse local en fonction du temps pour différentes contraintes.

Les courbes de la figure 5 peuvent être séparées en deux ensembles : le premier pour des contraintes supérieures à 26,7 Pa (symboles pleins) correspond à un écoulement permanent du matériau. Le second pour des contraintes inférieures (symboles vides) représente l'arrêt progressif du matériau dans l'entrefer. Ces courbes d'arrêt peuvent être comparées et appliquées sur une courbe maîtresse en utilisant l'équation $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_0 = f(t/\theta)$ avec $\dot{\gamma}_0(\tau)$ et $\theta(\tau)$ deux facteurs appropriés.

La figure 6 montre cette courbe maîtresse représentant le comportement généralisé de l'écoulement en dessous de $\dot{\gamma}_c$. Ce régime liquide est particulier mais a déjà été observé, par des mesures macroscopiques uniquement, sur des suspensions diverses (moutarde, suspensions d'oxyde de titane et suspensions de bentonites) [6]. Nous proposons deux fonctions représentant l'évolution de $\dot{\gamma}_0(\tau)$ et de $\theta(\tau)$:

$$\dot{\gamma}_0(\tau) \propto [(\tau - \tau_0)/(\tau_c - \tau_0)] \dot{\gamma}_c \quad (1)$$

$$\theta(\tau) \propto \frac{k}{(\tau_c - \tau)} \quad (2)$$

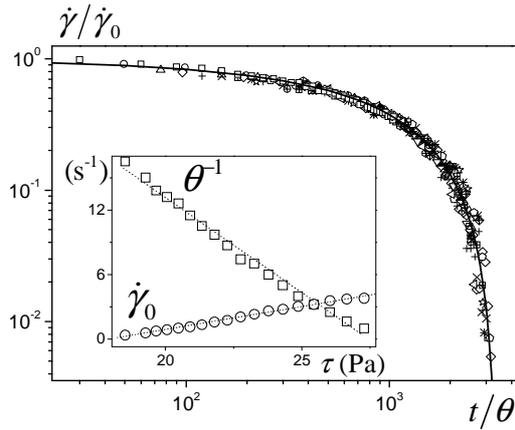


Figure 6 : Courbe maîtresse obtenue après remise à l'échelle. L'insert montre les valeurs des deux paramètres en fonction de la contrainte et les lignes pointillées sont le résultat du modèle empirique (équations (3) et (4)) avec $\tau_0 = 17.9\text{Pa}$, $k = 1.75\text{Pa.s}$, et $\tau_c = 27.5\text{Pa}$. La ligne continue représente le modèle de Mills (équation (4)) fitté sur les données (avec $\phi_{agg} = 0.00432\xi^{3/5}$).

Ces similitudes de comportement suggèrent fortement que l'état structurel du matériau est uniquement une fonction de $\xi = t/\theta$, qui peut être considéré comme représentant l'âge physique du matériau i.e. l'état de structure durant une telle expérience. Ici il est remarquable que ces paramètres dépendent uniquement de la contrainte, ce qui contraste avec les modèles usuels dans ce domaine qui présentent une dépendance unique avec le gradient de vitesse.

D'après les équations (1) et (2), nous déduisons le comportement apparent de ce matériau :

$$\tau = \tau_0 + (\eta_0 / f(\xi)) \dot{\gamma}(\xi) \quad (3)$$

$$\text{Où } \eta_0 = (\tau_c - \tau_0) / \dot{\gamma}_c.$$

Dans l'équation (3), le premier terme τ_0 est indépendant de l'état de la structure dans notre matériau et peut être considéré comme représentant la contrainte seuil. L'origine de celle-ci est alors le blocage des gouttes entre elles dans le réseau avec une possibilité que les particules d'argile modifient la tension interfaciale entre l'eau et l'huile. Le second terme est associé avec les effets visqueux et la structure du matériau dans la phase d'arrêt de l'écoulement.

Cette structuration peut être représentée par une expression dérivant de considérations sur l'énergie de dissipation dans le contexte d'une suspension visqueuse de particules agrégées comme celle de Mills et al. [7]:

$$\eta = \eta_0 (1 - \phi_{agg}) \left(1 - \left(\frac{\phi_{agg}}{\phi_m} \right) \right)^{-2} \quad (4)$$

Avec ϕ_{agg} un paramètre qui représente la fraction volumique de fluide interstitiel piégée dans le réseau formé par les liens argileux entre les gouttes. La fraction volumique maximum ϕ_m est égale à $4/7$. Ce terme visqueux peut être associé à η_0/ξ puisque les deux termes décrivent la viscosité apparente de la suspension dans un liquide simple de viscosité η_0 , ce qui nous donne une correspondance entre ϕ_{agg} et ξ . Par exemple une relation de la forme $\phi_{agg} \propto \xi^{3/5}$ rend possible une bonne représentation des données généralisées sur la courbe maîtresse. La structuration sous cisaillement peut être interprété en terme de croissance d'agrégats. Lorsque la contrainte atteinte dans l'entrefer est inférieure à une contrainte critique, la taille de ces agrégats augmente jusqu'à une taille critique où ils vont pouvoir percoler et ainsi induire l'arrêt du matériau dans la zone considéré.

5. Conclusion

A partir d'un simple ajout de particules colloïdales, nous montrons ici le passage entre un fluide à seuil simple et un matériau thixotrope. De plus, nous montrons que la structure formée dans ce dernier a pour origine des liens argileux entre les gouttelettes de l'émulsion inverse. Enfin nous utilisons ce résultat pour interpréter l'arrêt progressif du matériau en terme d'agrégation. Pour cela nous obtenons une courbe maîtresse par l'utilisation de facteurs particuliers dont nous proposons les équations d'évolutions en fonction uniquement de la contrainte. Puis nous proposons un modèle d'agrégation qui permet de représenter la structuration sous écoulement en terme de croissance d'agrégats au sein du matériau.

- [1] Coussot, P., *Rheometry of pastes, suspensions, and granular materials*, Wiley, New York (2005).
- [2] Mason et al., *Colloid & Interfaces Science*, 4:231 (1999).
- [3] Raynaud et al., *J.Rheol.*, 46(3), 709-732 (2002).
- [4] Coussot et al., *J.Rheol.*, 46:573 (2002).
- [5] Ragouilliaux et al., *Rheol. Acta*, 46 : 261-271 (2006).
- [6] Ovarlez, G. and Coussot, P. *Phys. Rev. E* **76**, 011406 (2007)
- [7] Mills, P., *J. de physique – Lett.*, 46, L301-L309 (1985).

Rhéologie de suspensions évolutives

H. Boudhani, R. Fulchiron et Ph. Cassagnau

Groupe Français de Rhéologie

Résumé : Le comportement rhéologique de suspensions physiquement évolutives a été étudié. Ces systèmes évoluent sous l'effet de la température et du temps d'une suspension de particules polymères dans un liquide à un matériau solide du fait du gonflement des particules jusqu'à occupation de tout le volume. Nous avons cherché à corréler l'évolution structurale de notre système à la variation des propriétés rhéologiques. L'évolution structurale a été décrite par une équation d'Avrami modifiée. La description rhéologique est basée sur un modèle de suspension avant la transition sol-gel du système et un modèle de percolation après celle-ci.

Mots-clé : Rhéologie, suspensions évolutives, équation d'Avrami modifiée, percolation.

1. Introduction

Dans le domaine des polymères, nous pouvons citer les systèmes chimiquement évolutifs : PDMS, PU, les époxydes, etc et les systèmes physiquement évolutifs : les plastisols PVC, les hydrogels, les latex, les polymères cristallins. L'étude de l'évolution de ces systèmes consiste à parvenir à contrôler les effets de la composition du système lors des phénomènes (gélification, vitrification, cristallisation) et des changements structuraux qui ont lieu pendant les procédés de mise en œuvre et/ou en forme. Dans le cas de suspensions physiquement évolutives, plusieurs phénomènes complexes ont lieu et sont généralement couplés tels que diffusion, gonflement, solvataion, évaporation de solvant... dépendant du système. La modélisation de ces phénomènes est complexe [1], des hypothèses pas toujours réalistes sont utilisées.

Notre travail a été basé sur la manière de décrire l'évolution de systèmes variant d'une suspension des particules polymères dans un liquide jusqu'à un matériau homogène obtenu à partir de la diffusion du liquide dans les particules. Nous avons donc cherché à corréler la variation des propriétés rhéologiques à l'évolution structurale de nos systèmes. Pour cela, nous avons combiné une loi cinétique obtenue en utilisant une équation d'Avrami [2] modifiée décrivant l'évolution de la fraction volumique, une loi rhéologique basée sur l'équation de Carreau-Yasuda [3] et des lois de percolation pour modéliser le comportement rhéologique global de ces suspensions évolutives. Une suspension de PVC (plastisol) a été utilisée dans cette étude comme système évolutif.

2. Modélisation de la fraction volumique

Pour modéliser l'évolution structurale de nos systèmes, nous avons utilisé une approche physico-géométrique qui tient compte de la croissance, la coalescence et de l'interpénétration des particules. Le concept de base introduit par Avrami est la notion de volume étendu qui est le volume qu'occuperaient les entités en croissance en négligeant les interpénétrations des entités. La théorie d'Avrami permet d'écrire la relation suivante :

$$d\Phi' = \frac{d\Phi}{1-\Phi} \Rightarrow \Phi = 1 - \exp(-\Phi') \quad (1)$$

où Φ' est la fraction volumique étendue des entités en croissance. Classiquement, l'équation d'Avrami est utilisée pour décrire la fraction transformée lors d'un processus de cristallisation. Donc cette fraction est initialement nulle et la position des germes les uns par rapport aux autres est totalement aléatoire. Mais dans notre cas, la fraction volumique occupée par les sphères n'est pas nulle à $t=0$. De plus, et surtout, la position des sphères les uns par rapport aux autres n'est pas aléatoire puisque, à $t=0$, ces sphères ne peuvent pas s'interpénétrer. Nous avons donc modifié cette relation pour prendre cela en compte en renormalisant le nombre de sphères afin qu'au temps $t=0$ nous ayons la fraction volumique initiale. Ainsi, nous avons établi l'équation d'Avrami modifiée suivante :

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left(-\sum_i^p \frac{N'_i}{V} R_i^3(t)\right) \text{ with } N'_i = -\frac{3 \ln(1-\Phi_0)}{4\pi R_i^3} \quad (2)$$

La relation (2) montre que la connaissance de l'évolution des rayons des particules avec le temps est essentielle pour déterminer la loi cinétique sur la fraction volumique.

Nous avons donc suivi par microscopie optique l'évolution au cours du temps de rayons de grains de PVC dans un plastifiant à différentes températures données.

Nous avons observé figure 1 que la vitesse de croissance des particules est constante. Bien que cette vitesse dépend de la température, une limite de solubilité ($\frac{R_\infty}{R_0}$) est atteinte. Ainsi, nous pouvons

écrire :

$$R(t) = R_0 + \frac{dR}{dt}t \text{ pour } R(t) < R_\infty \text{ puis } R(t) = R_\infty \quad (3)$$

où $\frac{dR}{dt}$ est indépendant du temps.

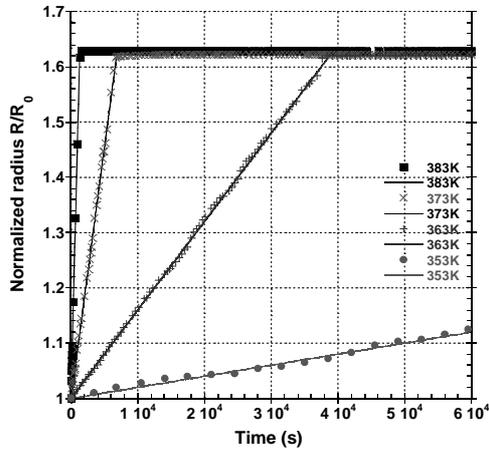


Figure 1 : Croissance au cours du temps des grains de PVC dans le plastifiant DINP à différentes températures

En conséquence, une relation de la fraction volumique plus explicite a été déterminée :

$$\Phi(t) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N'_i}{3}(R(t))^3\right) \quad (4)$$

avec R(t) donné par l'équation (3).

La vitesse de croissance des particules dépend de la température, elle suit une loi de type Arrhénius. Ainsi, pour des expériences non isothermes, R(t) peut être transformé de la façon suivante :

$$R(t) = R_{0,i} + \int_{t_0}^t A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dt = R_{0,i} + A \frac{dt}{dT} \int_{T_i}^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \quad (5)$$

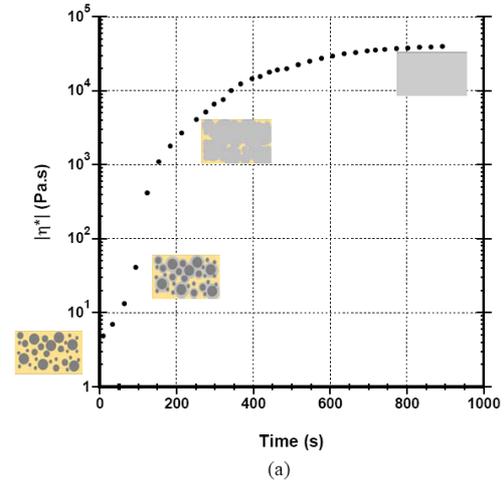
où $\frac{dT}{dt}$ est la rampe de température T_i et T_f sont respectivement les températures initiale et finale. On obtient donc :

$$\Phi(T) = 1 - \exp\left(-\frac{4\pi N'_i}{3} \left(R_{0,i} + A \frac{dt}{dT} \int_{T_i}^{T_f} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT \right)^3\right) \quad (6)$$

Ces résultats vont nous permettre de corréler l'évolution structurale à la variation des propriétés rhéologiques.

3. Modélisation du comportement rhéologique

Pour ces systèmes évolutifs, la transition sol-gel est généralement décrite en termes de lois d'échelles (figure 2) mais peu de travaux sont reportés sur le comportement rhéologique complet.



$$|\eta^*(t)| \Leftrightarrow |\eta^*(t, \Phi(t))|$$

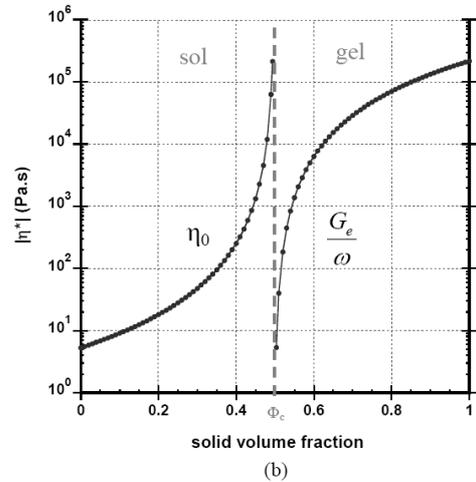


Figure 2 : Base de notre modélisation : corrélation entre évolution structurale et comportement rhéologique : (a) comportement rhéologique complet de suspensions évolutives, (b) Représentation schématique des lois d'échelles sur la viscosité Newtonien η_0 , et sur le module élastique G_e . La transition sol-gel est marquée par Φ_c .

Nous allons utiliser l'équation de Carreau-Yasuda couplée à des lois de percolation et combinée aux résultats précédents sur la variation de la fraction volumique afin de modéliser l'ensemble du comportement rhéologique (variation de la viscosité complexe) de nos suspensions évolutives. En combinant l'équation de Carreau-Yasuda et celle de Krieger-Dougherty et en généralisant cette équation

aux systèmes évolutifs, nous pouvons écrire pour $\Phi < \Phi_c$:

$$\left| \eta^*(t, T, \omega) \right|_{\Phi_0} = \eta_0(t, T)_{\Phi_0} + \frac{\eta_\infty(t, T)_{\Phi_0} - \eta_0(t, T)_{\Phi_0}}{\left(1 + (\omega \tau'(t, T)_{\Phi_0})^a \right)^{\frac{1-m}{a}}} \quad (7)$$

avec

$$\eta_i(t, T)_{\Phi_0} = \eta_i(T) \left(1 - \frac{\Phi(t, T)}{\Phi_{m,i}} \right)^{-[\eta]_i \Phi_{m,i}} \quad \text{and} \quad \tau_i(t, T)_{\Phi_0} = \tau_0 \left(1 - \frac{\Phi(t, T)}{\Phi_{m,i}} \right)^{-[\tau]_i \Phi_{m,i}}$$

où $\Phi(t, T)$ est donné par l'équation (4) pour les expériences réalisées en isotherme et par l'équation (5) pour celles en anisotherme (vitesse de chauffe constante), Φ_0 est la fraction volumique solide initiale.

Les différents paramètres de l'équation (7) ont été déterminés expérimentalement en supposant que la viscosité du système qui évolue à cause du au gonflement des particules pour atteindre une certaine fraction volumique est équivalente à un système parfaitement stable (non évolutif) à même fraction volumique.

Le comportement rhéologique de nos suspensions plastisols PVC (parfaitement stable à température ambiante) a été étudié à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée Rheometer SR5 équipé d'une géométrie Couette. La figure 3 montre la variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des suspensions plastisols PVC à différentes fractions volumiques solides initiales. Nous avons utilisé l'équation (7) pour prédire les courbes rhéologiques en divisant les valeurs ω des viscosités complexes par un facteur 25 pour être en accord avec les résultats des viscosités en fonction de la vitesse cisaillement comme a pu le montrer Flickinger et al [4].

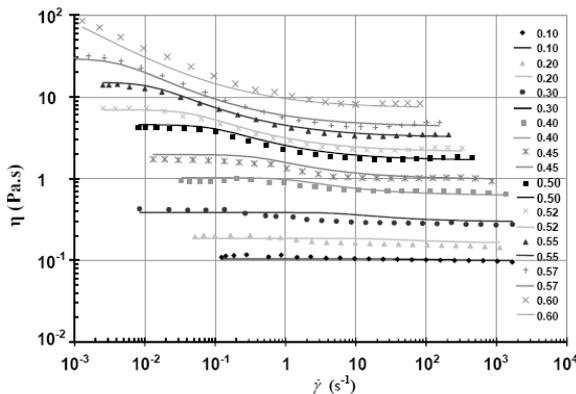


Figure 3 : Variation de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement pour des suspensions plastisols PVC à différentes fractions volumiques solides initiales. Les lignes sont les courbes en accord avec l'équation de Carreau-Yasuda avec $a=2$ et $m=0.49$.

Pour $\Phi > \Phi_c$, nous avons utilisé la loi de percolation suivante:

$$\left| \eta^*(t, T, \omega) \right|_{\Phi_0} = \left| \eta^*(\Phi_{m,0}, T, \omega) \right|_{\Phi_0} + K(T) \Phi_0^\delta \omega^{-1} (\Phi(t, T) - \Phi_{m,0})^z \quad (8)$$

où δ et z sont des paramètres ajustables. Le premier terme de l'équation précédente a été ajouté afin d'assurer la continuité à la transition sol-gel.

Nous avons modélisé la variation de la viscosité complexe de nos suspensions évolutives (obtenu en utilisant le rhéomètre TA AR2000) en fonction du temps à une température donnée en utilisant les équations (4), (7) et (8) (figure 4) et en fonction de température pour une vitesse de chauffe de 5K/min (anisotherme) en utilisant les équations (5), (7) et (8) (figure 5).

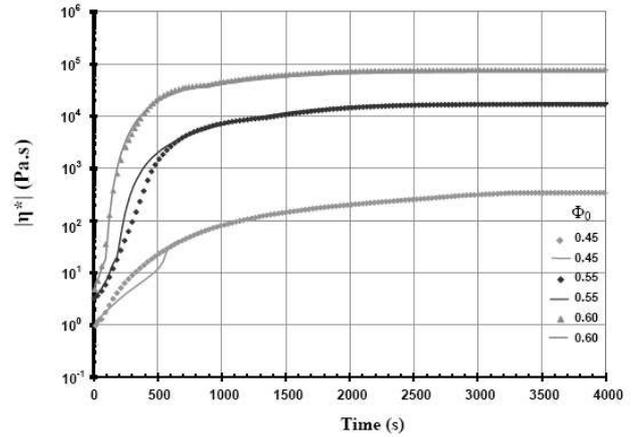


Figure 4 : Modélisation de la variation de la viscosité complexe en fonction du temps à 360K pour des suspensions évolutives à différentes fractions volumiques ($\omega=10$ rad/s)

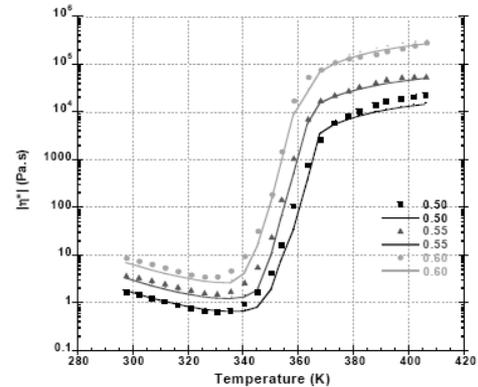


Figure 5 : Modélisation de la variation de la viscosité complexe en fonction de la température pour des suspensions évolutives à différentes fractions volumiques ($\omega=6,281$ rad/s)

Notre modélisation prédit de façon correct les résultats obtenus expérimentalement.

4. Conclusion

L'objectif de notre travail a été de corréler le comportement rhéologique et le changement structural de suspensions évoluant avec le temps et la température. Nous avons commencé par modéliser l'évolution de la fraction volumique en fonction du temps, de la

température, de la taille et distribution de taille des particules et la fraction volumique solide initiale en utilisation l'équation d'Avrami modifiée. Puis, pour modéliser le comportement rhéologique, nous avons utilisé le modèle de Carreau-Yasuda couplé à l'équation de Krieger-Dougherty et une loi de percolation combinées à l'équation d'Avrami modifié. Notre modèle prédit bien la variation de la viscosité complexe de suspensions plastisols PVC pour différentes conditions expérimentales (isotherme à différentes fréquences et fractions volumiques initiales ; anisotherme à différentes fractions volumiques initiales). Les paramètres de notre modèle ont été déterminés expérimentalement sauf $K(T)$, δ et z qui reste des paramètres difficiles à déterminer.

Nous pouvons ajouter que ce type de modélisation pourrait être facilement adaptable à d'autres systèmes évolutifs comme la cristallisation de polymère, la formation de film latex...

[1] Mazich, KA, G Rossi and CA Smith, Kinetics of Solvent Diffusion and Swelling in a Model Elastomeric System. *Macromolecules*, 25:6929-6933 (1992).

[2] Avrami, M, Kinetics of Phase Change. I General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7:1103-1112 (1939).

[3] Yasuda, Armonstrong, Cohen, Shear flow of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes, *Rheol Acta*, 20, 163-178 (1981).

[4] Flickinger GL and CF Zukoski, Rheology of aqueous polyurethane dispersions: Links between flow and particle interaction, *J. Rheol* 46, 455-480 (2002)

Utilisation des Techniques Rhéologiques pour la Caractérisation de la Photoréticulation de Matériaux pour Application Photoresists

Branislav HUSAR^{1,2}, Sophie COMMEREUC¹, Vincent VERNEY¹

(1) Université B. Pascal, Laboratoire de Photochimie Moléculaire et Macromoléculaire (UMR CNRS 6505), 63170, Aubière, France,

(2) Slovak Academy of Sciences, Polymer Institute, 842 36, Bratislava, Slovaquie
Sophie.COMMEREUC@univ-bpclermont.fr

Résumé : Nous nous sommes attachés à l'étude de la réactivité photochimique de copolymères comportant des groupements photoactifs pendants de type benzile (BZ) et en particulier à la caractérisation du réseau final de réticulation. La viscoélasticité à l'état fondu constitue une technique de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire, pour l'évaluation du processus de réticulation. Les méthodes classiques, basées sur les évolutions des pentes basses-fréquence des modules de conservation et de perte G' et G'' ont été appliquées avec succès. Une corrélation est établie entre le taux de groupements pendants de types benzile incorporés lors de la synthèse du copolymère, la concentration en peroxydes obtenue après l'étape de peroxydation et la densité du réseau de réticulation finale. Un résultat inattendu et intéressant est que la densité de réticulation est fortement dépendante de la structure moléculaire initiale du copolymère, en particulier les copolymères issus de la polymérisation radicalaire contrôlée montrent un comportement particulier. A taux équivalent de groupements photoactifs, la densité du réseau final de réticulation est très nettement supérieure.

Abstract : This work is devoted to the study of the photoreactivity of copolymers based on styrene and photoreacting benzyl pendant groups (BZ). Our main aim is to characterize the final crosslinking network. Melt viscoelasticity is a powerful method to assess some specific parameters of a crosslinking process (gel time, cross linking density). Classical methods based upon low frequency slopes variations, such as the Winter and Chambon method, has been successfully applied. We used too an alternative method based upon the high frequency slope variation of the Cole-Cole representation. A good correlation is established between the content of photoreactive groups BZ, the subsequent level of peroxides after first irradiation and the final density of the network after photocrosslinking. An unexpected and interesting result is that network density strongly depends upon molecular structure of the initial material. Especially, copolymers from living polymerization present a specific behavior.

Mots-clé : Copolymérisation, Photoréticulation, Viscoélasticité, Gel, Cole-Cole

1. Introduction

La photoréticulation d'oligomères et de polymères constitue la base de nombreux procédés industriels et intervient dans de multiples applications telles que l'imagerie, les photoresists...

Les composés 1,2-dicarbonylés (benzile) sont connus comme une classe de molécules photoactives efficaces. La synthèse de copolymères comportant des groupements pendants de type benzile (BZ) est bien maîtrisée [1]. Ces groupes photoactifs sont convertis pratiquement quantitativement en fonctions peroxyde de

dibenzoyl (BP) par irradiation directement à l'état solide des films polymères à $\lambda > 400$ nm [2]. Dans une seconde étape, la décomposition par voie thermique ou photochimique ($\lambda > 300$ nm) des groupements peroxyde de dibenzoyl est une voie efficace d'obtention d'un réseau tridimensionnel de réticulation [3].

Nous nous attachons à l'étude de la réactivité photochimique de ces copolymères et en particulier à la caractérisation du réseau final de réticulation. En effet, il est indispensable d'évaluer et de contrôler la réactivité photochimique de ces copolymères. D'autre part, il est nécessaire de maîtriser la structure du réseau de réticulation final

(densité de réticulation dont dépendent les propriétés d'usage). Notre objectif est de montrer qu'un contrôle de la structure chimique et moléculaire du copolymère de départ offrira un contrôle du comportement du réseau final.

La viscoélasticité à l'état fondu constitue une technique de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire, pour l'évaluation du processus de réticulation. Les méthodes classiques, basées sur les évolutions des pentes basses-fréquence des modules de conservation et de perte G' et G'' sont appliquées [4,5].

2. Partie Expérimentale

2.1 Matériaux polymères

Des copolymères styrène-BZ ont été synthétisés par voie radicalaire (amorçage peroxydique en solution dans le toluène à 92°C) pour différents taux d'incorporation du groupement photoréactif (de 0 à 13 % en poids de BZ). Après purification, le taux de BZ a été déterminé par RMN et IRTF. La réactivité des deux co-monomères est similaire et une répartition statistique des groupements photoréactifs est observée. Il a été vérifié par GPC que les masses moléculaires moyennes sont indépendantes du taux de BZ.

Par ailleurs, nous nous attachons à développer ces réactions de copolymérisation par voie radicalaire contrôlée par couplage avec des nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization). Nous présenterons en particulier, le comportement d'un copolymère contenant 4% en poids du comonomère porteur du groupement benzile (BZ) dont la structure moléculaire a été contrôlée au travers d'une polydispersité nettement réduite (BTXNOR & StNO).

La réactivité photochimique de ces copolymères est discutée. L'étape de peroxydation a été conduite par irradiation à $\lambda > 400\text{nm}$ pendant 1h environ. Environ 3h d'exposition à $\lambda > 300\text{nm}$ conduit à la constitution d'un réseau de réticulation (voir schéma 1).

Nous avons choisi de caractériser le réseau final de réticulation par rhéologie.

2.2 Viscoélasticité à l'état fondu

Les propriétés rhéologiques ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre mécanique à contrainte

imposée StressTECh Rheologica. Les mesures ont été réalisées en géométrie plan-plan (diamètre 10 mm, entrefer de l'ordre de 1 mm).

3. Résultats

3.1 Gélification

Nous avons choisi de caractériser le réseau final de réticulation par rhéologie. En effet la viscoélasticité à l'état fondu est un outil de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire. Lors d'un processus de réticulation, les chaînes polymères vont se recombinaison les unes aux autres jusqu'à former un réseau tridimensionnel appelé « état gel ». Au tout début de la réaction, le nombre de pontages entre chaînes ne sera pas suffisant pour arriver à un réseau dans les trois dimensions de l'espace. Une variation de viscosité (donc de masse moléculaire) sera observée jusqu'à un point singulier où la viscosité va diverger et devenir infinie. Ce point particulier appelé le temps de gel est une grandeur remarquable dans les processus de réticulation.

La figure 1 montre l'évolution du module de conservation G' dans la zone terminale en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ.

Cette figure révèle des différences nettes d'évolution moléculaire pour les échantillons en fonction du taux de BZ. Il est donc intéressant de caractériser précisément le temps de gel de chaque système. Winter et Chambon [4] ont montré qu'un matériau polymère ayant dépassé le point de gel présentait une variation en puissance de la fréquence :

$$G' \propto \omega.^n \text{ et } G'' \propto \omega.^{n''} \quad (1)$$

En d'autres termes, cela revient à montrer une indépendance de la tangente de l'angle de perte avec la fréquence, dans le cas d'un système réticulé. Au point de gel :

$$\tan \delta = n.\pi/2 \text{ avec } n = n' = n'' \quad (2)$$

La valeur de l'exposant n permet de caractériser la densité du réseau.

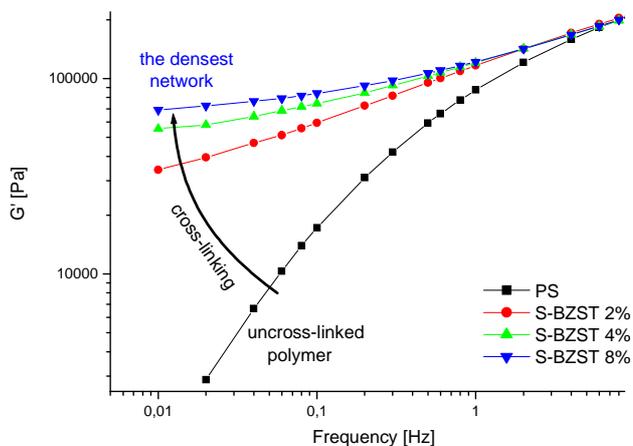


Figure 1 – Evolution du module de conservation G' en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation.

3.2 Représentation de Cole-Cole

L'utilisation de la représentation de Cole-Cole apporte des informations complémentaires, tant sur la caractérisation à l'état initial des copolymères que sur le comportement du réseau final.

Dans le cas d'un polymère non réticulé, cette représentation conduit à un arc de cercle. Au fur et à mesure de l'avancement de la réticulation, il y a divergence à la variation circulaire, et la caractéristique de variation puissance de G' et G'' avec la puissance conduit à une variation linéaire de η'' en fonction de η' .

La figure 2 montre le diagramme de Cole-Cole (représentation dans le plan complexe) obtenu pour les différents copolymères styrène-BZ après irradiation (photoréticulation).

Figure 2 – Evolution du diagramme de Cole-Cole en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation.

3.3 Détermination du Point de Gel

Selon le critère de Winter et Chambon, le point de gel est caractérisé par l'égalité des exposants apparents (n' et n'' selon eq. 1). La figure 3 illustre l'évolution de ces exposants en fonction du taux de BZ et révèle qu'un taux minimal de 2% en poids en comonomère photoréactifs (BZ) est nécessaire pour atteindre le point de gel ($n'=n''$). Au-delà de ce taux critique un réseau de plus en plus dense est obtenu.

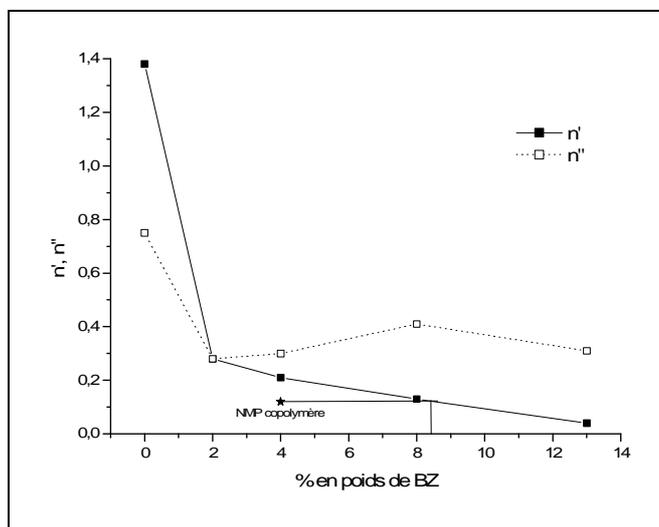
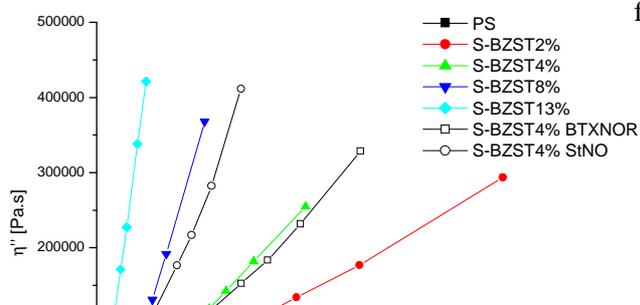


Figure 3 – Evolution des exposants apparents en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation



Par ailleurs, nous avons montré que la pente hautes fréquences du Cole-Cole de système réticulant

obéissait à une loi sigmoïdale dont le point d'inflexion caractérisait le point de gel [6]. Ainsi que le montre la figure 4, l'évaluation de la pente hautes fréquences du Cole-Cole constitue une évaluation de la densité de réticulation.

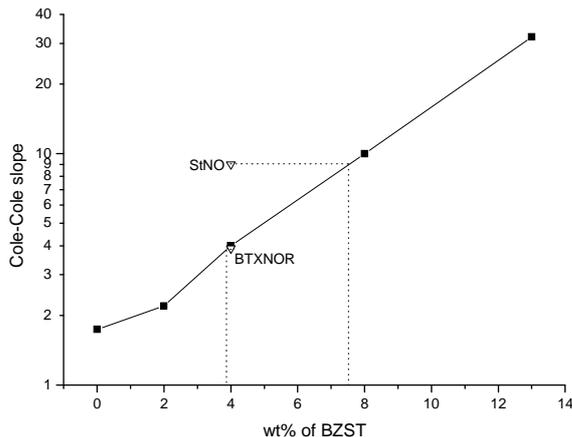


Figure 4 – Evolution de la pente hautes fréquences du Cole-Cole en fonction du taux de groupements photoréactifs BZ après irradiation.

Un résultat inattendu et intéressant est que la densité de réticulation est fortement dépendante de la structure moléculaire initiale du copolymère, en particulier le copolymère issu de la polymérisation radicalaire contrôlée (NMP) montre un comportement particulier. A taux équivalent de groupements photoactifs (4%), la densité du réseau final de réticulation est très nettement supérieure.

4. Conclusion

Nous nous sommes attachés à l'établissement d'une relation entre structure initiale du copolymère photoréactif et propriété du réseau final de réticulation. La viscoélasticité à l'état

fondu constitue une technique de choix, sensible à toute évolution de la structure moléculaire, pour l'évaluation du processus de réticulation.

Une corrélation est établie entre le taux de groupements pendants de type benzile incorporés lors de la synthèse du copolymère, la concentration en peroxydes obtenue après l'étape de peroxydation et la densité du réseau de réticulation finale. Les copolymères de faible polydispersité issus de polymérisation contrôlée présentent un comportement spécifique qu'il convient d'approfondir.

Si les méthodes classiques, basées sur les évolutions des pentes basses-fréquences des modules de conservation et de perte G' et G'' ont été appliquées avec succès, l'utilisation de la représentation de Cole-Cole apporte des informations complémentaires, tant sur la caractérisation à l'état initial des copolymères que sur le comportement du réseau final.

Références

- [1] Mosnacek, J.; Weiss, R. G.; Lukac, I. *Macromolecules*, 37, 1304 (2004).
- [2] I. Lukáč, Cs. Kósa. *Macromol. Rapid Commun.*, 15 (1994) 929.
- [3] Cs. Kósa, I. Lukáč, R. G. Weiss. *Macromolecules*, 33 (2000) 4015.
- [4] Winter, H. H. Gel Point in *Encyclopedia of polymer Science and Engineering* (John Wiley & Sons: New-York, 1989).
- [5] Commereuc S, Bonhomme S, Verney V, Lacoste J. *Polymer*, 41, 917 (2000).
- [6] Verney V., Kumar A., Lajoie P. et Commereuc S. Congrès National du GFR St Etienne 2002.

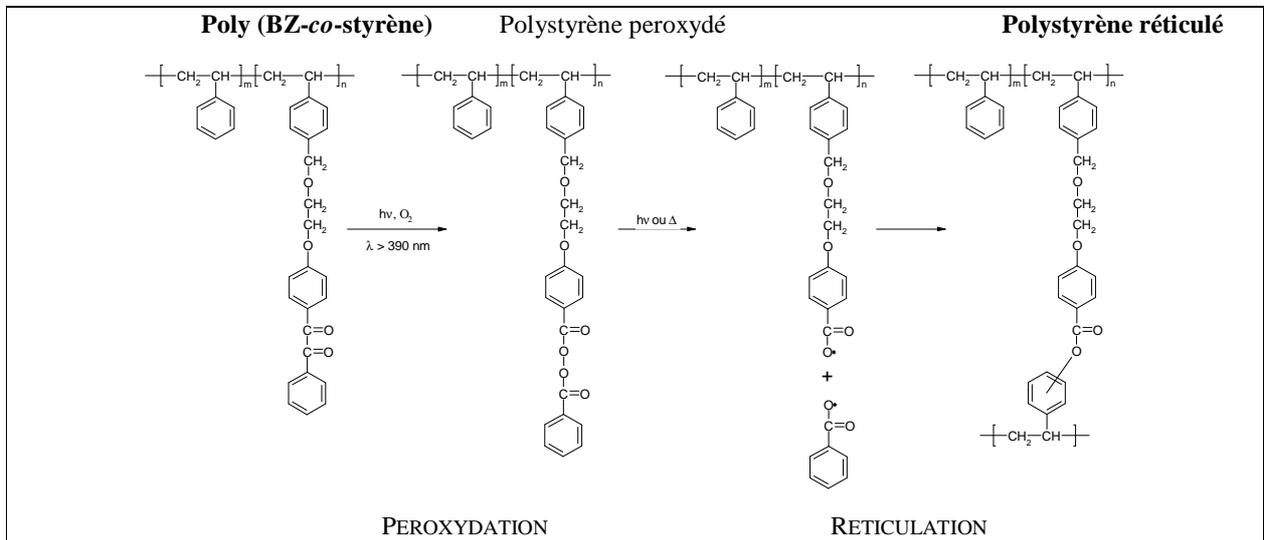


Schéma 1- Photoréticulation d'un copolymère styrène-BZ