

COMMUNICATIONS ORALES



- C1** Physical properties of uniaxial magnetic physical gels
Auernhammer G. K., Collin D., Martinoty P.
- C2** Comportement rhéologique de copolymères à blocs ; applications aux adhésifs thermofusibles sensibles à la pression
Cazenave M. N., Déraill C., Marin G.
- C3** Rhéologie de mousses ordonnées
Colle E., Rivier N.
- C4** Comportement mécanique de matériaux polymères chargés par des particules solides, en situation de confinement
Collin D., Martinoty P.
- C5** Propriétés rhéologiques d'une phase lamellaire hautement confinée
Cross B., Crassous J.
- C6** Mécanismes microscopique et mésoscopique du séchage de solutions polymères
Rharbi Y.
- C7** Propriétés mécaniques d'élastomères cristaux liquides mono-domaines à chaînes latérales
Rogez D., Francius G., Finkelmann H., Martinoty P.
- C8** Origine de l'élasticité des émulsions stabilisées par des particules solides
Arditty S., Giermanska-Kahn J., Leal-Calderon F., Schmitt V.

- C9** Relaxations viscoélastiques lentes des mousses aqueuses
Cohen-Addad S., Höhler R., Khidas Y., Vincent-Bonnieu S.
- C10** Interfacial Rheology of Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces
Erni P., Fischer P., Windhab E. J.
- C11** Interfacial shear rheology of protein and surfactants at the Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces
Laeuger J., Kusnezov V., Heyer P.
- C12** Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolytes-tensioactifs de charge opposée
Monteux C., Antony O., Fuller G., Williams C., Bergeron V.
- C13** The influence of interfacial agents on the morphological processes in polymer blends
Van Hemelrijck E., Van Puyvelde P., Moldenaers P.
- C14** Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces : MD Simulations
Barentin C., Cottin-Bizonne C., Charlaix E., Bocquet L., Barrat J.-L., Joly L.
- C15** Comportement mécanique d'un pont liquide sollicité en cisaillement entre deux parois solides
Meurisse M. H., Querry M., Reverdy N.
- C16** Propriétés rhéologiques et d'étalement d'huiles silicones sur du verre dans deux configurations expérimentales
Woehl P., Carré A.
- C17** Quel avenir pour la rhéologie non-linéaire ?
Schweizer T.
- C18** Cisaillement en géométrie de Couette d'une pâte granulaire : écoulement et ségrégation
Barentin C., Lenoble M., Pouligny B., Snabre P.

- C19** Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de poudres vibrées
Marchal P., Smirani N., Choplin L.
- C20** Résistance à l'écoulement d'un matériau granulaire confiné dans une colonne : effet des parois
Ovarlez G., Clément E.
- C21** Etudes de la thixotropie de suspensions de bentonite lors de la mise en route de conduites linéaires
Moreira E., Ghenaim A., Pierre F., Lawniczak F., Bekkour K.
- C22** Caractérisation de la prise des matériaux cimentaires
Amziane S., Ferraris C. F.
- C23** Comportement rhéologique de pâtes de bétons autoplacants
Phan T. H., Chaouche M., Bernier G., Moranville M.
- C24** Nouveaux modèles d'endommagement MODEV dans le code de calcul SYMPHONIE
Ung Quoc H., Mounajed G.
- C25** Etude de l'écoulement d'une émulsion concentrée par vélocimétrie ultrasonore
Becu L., Grondin P., Colin A., Manneville S.
- C26** Non-monotonic flow of surfactant solutions in strain and stress driven flow
Herle V., Fischer P., Windhab E. J.
- C27** Structuration de suspensions gélifiées en écoulement dans un élargissement tridimensionnel
Jossic L, Magnin A.
- C28** Coextrusion de polymères compatibles : approche mécanique et énergétique du phénomène d'instabilité interfaciale
Rousset F., Bourgin P., Palade L.I.

[C29](#) Écoulements avec glissement à la paroi aux interfaces fluides simples solides
Schmatko T., Hervet H., Léger L.

[C30](#) Universalité des propriétés viscoélastiques des polymères à la transition sol-gel ?
Gasparoux J., Tixier T., Tordjeman P.

[C31](#) Modification des propriétés rhéologiques en extrusion
Bourrigaud S., Marin G., Poitou A.

[C32](#) Caractérisation rhéo-optique des suspensions concentrées : Partie II - Transfert radiatif
Caton F., Baravian C., Dillet J.

[C33](#) Caractérisation rhéo-optique des suspensions concentrées : Partie II - Granulo-polarimétrie
Dillet J., Baravian C., Caton F.

[Accueil](#)

[Présentation](#)

[Conférences plénières](#)

[Affiches](#)

Physical properties of uniaxial magnetic physical gels¹

Auernhammer G. K., Collin D., Martinoty P.

*Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes, UMR CNRS-ULP no. 7506,
4 rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg*

Résumé: Nous étudions le comportement de gels physiques magnétiques uniaxes. Nous montrons que l'alignement de l'axe d'anisotropie peut être contrôlé en chauffant le gel dans la phase sol et en le refroidissant sous champ magnétique, et que la superstructure formée par les particules magnétiques dépend de l'histoire thermique et magnétique. Nous étudions également les propriétés mécaniques d'une suspension de particules magnétiques dans un liquide de faible viscosité. Sous l'action du champ magnétique, les particules magnétiques forment une superstructure qui est à l'origine d'une réponse mécanique de type solide. Cette réponse est réversible et dépend de l'intensité du champ magnétique appliqué.

Abstract: We study the behavior of uniaxial magnetic gels made of magnetic particles dispersed in a gel matrix. We show that the frozen-in orientation of the magnetic particles can be changed in consecutive passages through the sol-gel transitions. The properties of the superstructure formed by the magnetic particles depend on the thermal and magnetic history of the sample. Suspended in a low viscosity carrier fluid and under the influence of a magnetic field, the magnetic particles form superstructures that give rise to a field dependent and reversible solid like mechanical response.

Mots-clé, key words: Gels, magnetic fluids, magneto-rheological fluids, sol-gel transition, physical gel

1. Introduction

The research field of responsive soft (intelligent) material, *i.e.*, materials which react to external stimuli (like temperature, pH, magnetic or electric field) is rapidly growing. Among other examples, magnetic and magneto-rheological gels are promising candidates for these materials. These gels consist of magnetic particles (with sizes ranging typically from 10 nm up to 1 μm) embedded in a polymeric gel matrix. If small particles (about 10 nm, like in magnetic fluids [1]) are used, one speaks of magnetic gels. In the case of larger particles (approximately 1 μm , like in magneto-rheological fluids [2]) the word magneto-rheological gels is used.² The gel matrix may be formed either by permanent covalent bonds (chemical gel) or by transient physical bonds (physical gel). Passing through the sol-gel transition without or with an applied external field leads either to isotropic or anisotropic magnetic gels. Like any magnetic material, magnetic gels react to magnetic field gradients. In case these gels have an additional magnetic anisotropy, they also react to homogeneous magnetic fields by aligning the frozen-in axis along the applied field.

The field of isotropic magnetic gels has been pioneered by the group of Zrínyi [3]. Since then, the field has strongly evolved. Recent studies include gels with frozen-in magnetization [4], biodegradable gels [5], gels with small mechanical anisotropy [6]

or medical applications [7]. Due to the industrial interest in magneto-rheological gels (and elastomers) only few information is published on them (see, *e.g.*, Ref. [8, 9, 10]).

In an earlier study [4] we have concentrated on nanometer sized magnetic particles embedded in a matrix of chemically cross-linked poly-vinyl-alcohol. In this study we have shown that, even with these small particles, a frozen-in magnetic moment can be achieved by a suitable sample preparation. The mechanical properties of the composite material were isotropic due to the low volume concentration of magnetic particles. Independent of the details of the composition, the time evolution of different samples fitted to a common master curve.

From a rheological point of view, the magnetic particles are filler particles embedded into the gel matrix. Consequently, they are expected to reinforce the matrix due to the rigid internal surfaces they are adding to the system (see, *e.g.*, Ref. [11, 12]). In the case of an anisotropic distribution (or superstructure) of the dispersed particles, one expects an anisotropic reinforcement effect.

The present study is focused on the anisotropic magnetic gels with larger particles (typical 100 nm to 1 μm). Again, the anisotropy resulted from the action of an applied magnetic field on the embedded magnetic particles during the cross-link reaction. We also show that these materials have a high potential for making the final gel mechanically and magnetically anisotropic. We show that the frozen-in superstructure of magnetic particles can be changed in successive field coolings of the sample under varying external conditions (*i.e.*, varying field orientations, or varying thermal histories).

¹ This paper concerns one particular aspect of the oral presentation which covers several aspects of the physical properties of uniaxial magnetic gels.

² If not mentioned otherwise, we will use the notion *magnetic gel* for both varieties.

The paper is organized as follows. In Section 2 we present the preparation of the samples and the experimental technique. The experimental results are reviewed and discussed in Section 3. Section 4 concludes the paper.

2. Experimental details

2.1 Experimental set-up

For the rheological measurements we use a piezo-rheological device (see Fig. 1 for a sketch). In its shear mode it allows determining the elastic shear moduli G' and G'' . The accessible frequency range is from 0.01 Hz up to 10 kHz. The measurements use very small deformation amplitudes (typically between 10^{-4} and 10^{-3}), and are thus ideal for the study of fragile samples like forming gels. For both applying the strain and detecting the stress, piezo-ceramics in the shear mode are used. The measurement cell can be placed in an oven to stabilize the temperature (in the present study between room temperature and 130 °C). The size of the apparatus (including the oven) allows it to be placed between the poles of an electromagnet which gives a homogeneous field of up to 1 T. With this set-up we can perform *in situ* measurements for any given thermal and magnetic history (within the ranges mentioned above).

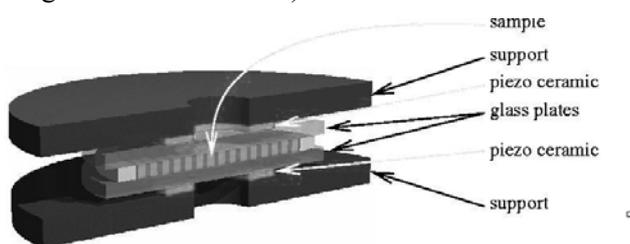


Fig. 1: The sample is placed between two glass slides, each of them mounted onto a piezo-ceramic. The upper ceramic works as emitter and applies a given strain to the sample, whereas the lower ceramic detects the transmitted stress. From the measured signal and the knowledge of the applied strain, G' and G'' can be calculated.

2.2 Preparation of the samples

In order to have a good interaction of the magnetic particles with the applied fields, the aim is to use particles with a high magnetic moment. This moment may be permanent or induced by the applied magnetic field. Suitable particles with a permanent magnetization are, *e.g.*, the MagPrep[®] particles from Merck. Their native size is about 100 nm, but, due to their high magnetic moment, they tend to form aggregates of micrometer size. The paramagnetic particles used in this study had a diameter of 1 μm and were purchased from Polysciences. Both kinds of particles were used without further purification, but, if necessary, transferred from their aqueous environment into another solvent.

In this study we focus on the suspension of magnetic particles first in a physical gel, namely, poly-(vinyl

chloride) (PVC) in dioctylphthalate (DOP), and then in their original environment, in our case water. The gel samples were prepared in the following way.

The paramagnetic particles were transferred from their aqueous environment into DOP by first drying them at 25 °C under vacuum and then dispersing them into DOP using tetrahydrofuran (THF) as common solvent. PVC ($M_n = 56\,000$ g/mol) was finally added to this solution. After the solution had been homogenized, the THF was allowed to evaporate. The final composition of the gel was 10 %wt of PVC and 2 %wt of paramagnetic particles. For the measurements, the PVC gel was heated to 130 °C, which is well above the bulk sol-gel transition (of the order of 80 °C). At this temperature the sample was again homogenized and then filled into the preheated measuring cell. The cell was then placed in an oven, which was regulated at 32 °C. The sample reached this temperature after approximately two hours.

3 Experimental results and discussion

3.1 Magnetic particles in PVC gels

The low particle concentration in the PVC sample and the fact that the gel could be prepared in rather thin films allowed a direct observation of the superstructures formed by the magnetic particles. In Fig. 2 we show microscope images of two successive field coolings (with an applied field of 2 kG). In both cases the field was oriented within the sample plane, but it was rotated between the first and second cooling by 90°. The sample thickness was 67 μm , the area shown is approximately 350 μm wide. As expected, cooling the sample under an applied field led to the formation of column like superstructures of the magnetic particles [see Fig. 2(a)]. These columns are parallel to the field lines.

The lower pictures [Fig. 2(b)] shows a slightly different place in the same sample after heating up the sample to ca. 130 °C for 50 minutes and then cooling it again down to 32 °C under the rotated field. The column like superstructure of the first cooling was broken under the perpendicular field and the new columns formed along the magnetic field lines. Despite the fact that the same thermal and magnetic history was applied in both coolings, the columns after the second cooling were shorter. This was probably due to some kind of residual interaction between the particles in the columns formed during the first cooling at high temperature. Apparently, more time is necessary to obtain a complete reorientation the system.

Due to the low particle concentration, no significant effect of the anisotropic superstructure of the magnetic particles on the mechanical response could be detected. Figure 3 gives typical examples of the shear moduli G' and G'' . The typical gel like response is observed for this sample. At low

frequencies, the material exhibits a solid like mechanical behavior (a plateau in G' , and G'' proportional to frequency). In the high frequency regime, G' and G'' are parallel, reflecting the internal structure of the gel matrix. From the low frequency part the viscosity is found to be of the order of 50 Pas. At high frequencies G' and G'' are parallel with a common exponent of 0.43 ± 0.02 . The fact that G' is larger than G'' in the high frequency regime indicates that gel clusters in this system are not of a fractal structure. The well known aging (see, *e.g.*, Ref. [13]) was also observed in our sample, but is not shown explicitly here.

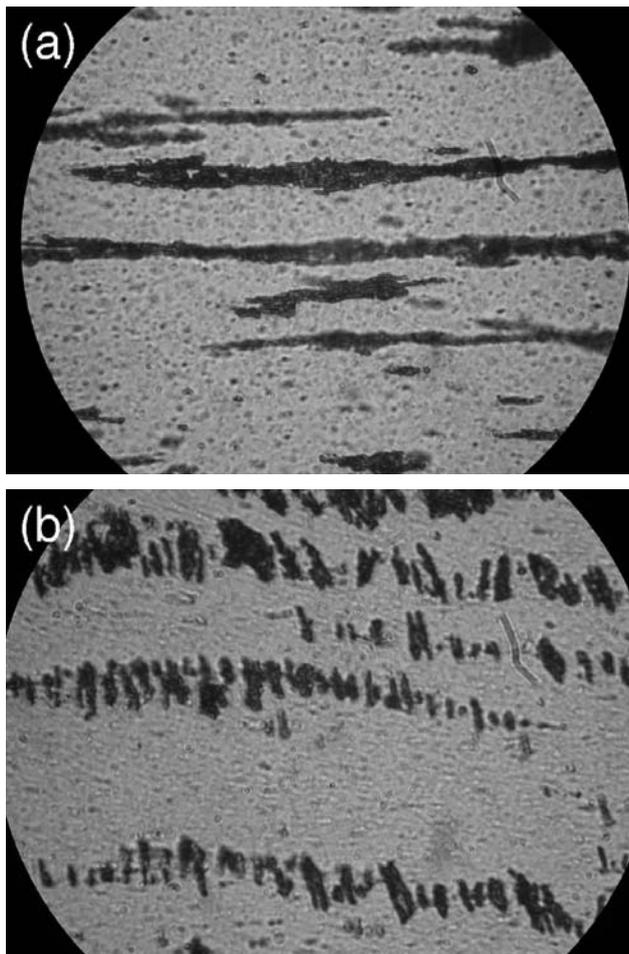


Fig. 2: Upper picture: During the first field cooling of the PVC sample, the magnetic particles formed column like structures in the gel matrix (applied field 0.2 T, field within the sample plane). Lower picture: The same sample was heated to ca. 130 °C and during the subsequent cooling the field was rotated by 90° (in the sample plane). In this second field cooling the columns broke up and newly formed along the field direction (see text for further discussion). Both images show an area which is approximately 350 μm wide.

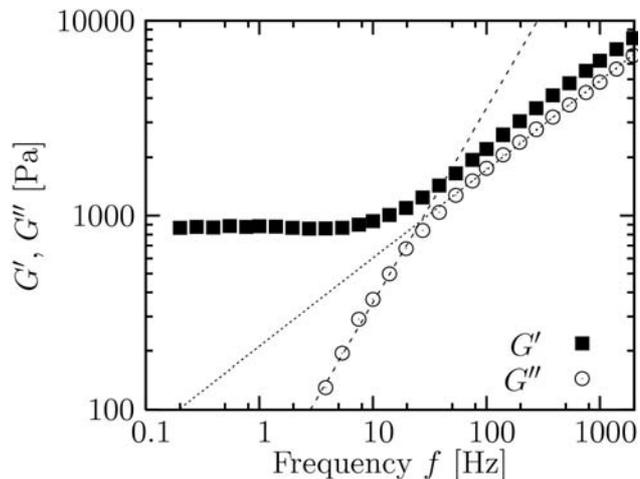


Fig. 3: Typical shear moduli G' and G'' of the sample used for Fig. 2 are depicted. At low frequencies a solid like response is visible (with a plateau in G' , and G'' proportional to the frequency). In the high frequency regime a viscoelastic response is observed with G' parallel to G'' (the common exponent was 0.43 ± 0.02). The dashed lines indicate the fit to G'' in the two frequency regimes.

3.2 Magnetic particles in a liquid environment

To study the mechanical properties of columnar structures like those shown in Fig. 2, we investigated suspensions of magnetic particles in their original environment (in our case water) under applied magnetic fields. For this purpose, we used the MagPrep® particles, which exhibit a permanent magnetic moment. The material was filled in the gap between the glass slides (here: distance 75 μm) and sealed against evaporation with a low viscosity oil. The magnetic field was oriented perpendicular to the sample plane.

After filling the particles into the measurement cell, no mechanical response was detected within the uncertainty of the instrument. This changed once a strong enough magnetic field has been applied to the sample. Apparently some aggregates of magnetic particles grew to a size comparable to the gap width, and gave rise to a solid like response.

For the field strength used in this study, G' did not depend on frequency. In Fig. 4 we show values of G' measured at an applied magnetic field of 0.21 T. We do not show G'' in this plot, because it turned out to vanish within the apparatus uncertainty over the full frequency range.

Figure 5 depicts the resulting values of G' as a function of the applied field. To exclude possible hysteretic effects, we verified after the experiment that the low field modulus stayed unchanged during the measurements. The two points at approximately 50 mT were taken in the beginning and the end of the experiment and thus indicate the reproducibility of the measurements.

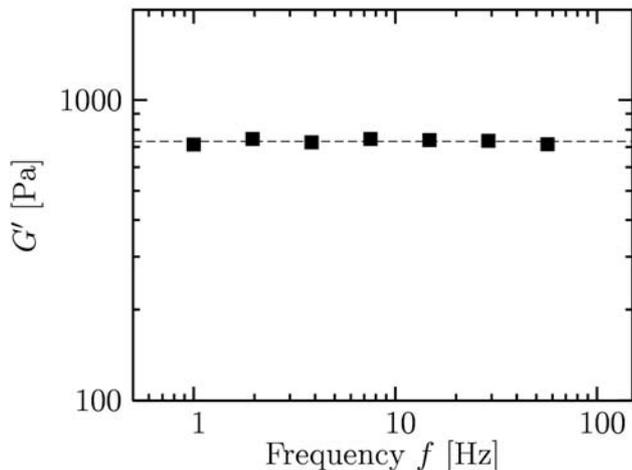


Fig. 4: The frequency dependence of the mechanical response of a suspension of magnetic particles in water under a field of 0.21 T is shown. A purely elastic response is observed (G' is independent of the frequency and G'' is zero within the uncertainty).

The shear modulus G' varies with the applied field by almost a factor of three between 50 mT and 0.6 T. The variation of G' as a function of B follows a power law behavior, G' proportional to $B^{0.20 \pm 0.05}$, and is reversible (see above). Since the background fluid is water, there is no contribution of the carrier fluid to G' . The power law behavior can therefore clearly be attributed to the magnetic particles. Taking into account (as shown in Fig. 4) that the values shown in Fig. 5 do not depend on frequency, we can conclude that this represents the solid like response of the particles that were “percolating” under the influence of the applied magnetic field.

This reinforcement of the suspension observed in this experiment resembles similar observation made in magneto-rheological fluids [14]. However, the exponent found for our system is significantly smaller than for the system studied in Ref. [14].

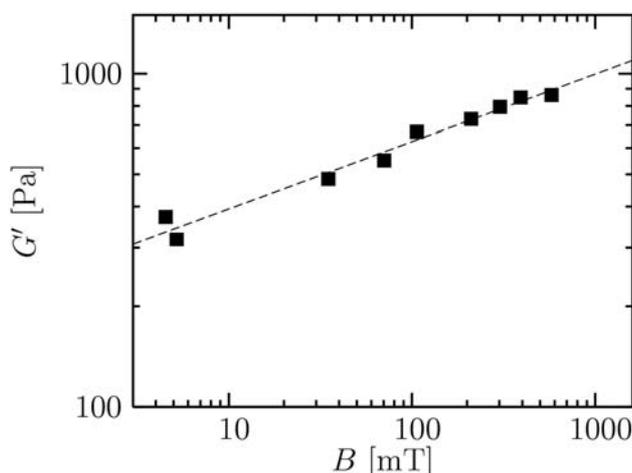


Fig. 5: The behavior of the shear modulus of a suspension of magnetic particles under a magnetic field perpendicular to the sample plane. The power law dependence indicates how the number and/or the rigidity of the columnar structures of the magnetic particles, which are at the origin of the solid like response, vary as a function of B .

4. Conclusion

In this paper we have shown that the field induced anisotropy axis in uniaxial magnetic physical gels can be reoriented. The degree of orientation turned out to depend on the details of the thermal and magnetic history. In the suspension state (in a low viscous fluid, here, water), magneto-mechanic effects have been demonstrated. Under the influence of an applied magnetic field, the magnetic particles formed superstructures that gave rise to a solid like response of the sample. This response depended on the strength of the magnetic field, and was reversible.

Acknowledgments

It is a pleasure for GKA to thank the European Community for supporting this research by a individual Marie Curie Intra-European Fellowship within the 6th European Community Framework Programme. We are grateful to Merck Darmstadt for the MagPrep[®] magnetic particles.

- [1] Papell, S. S. Low viscosity magnetic fluid obtained by the colloidal suspension of magnetic particles. U.S. Patent 3,215,572 (1965).
- [2] Rabinov, J. The magnetic fluid clutch. *AIEE Trans.*, 67, 1308 – 1315 (1948).
- [3] Zrínyi, M. Barsi, L. Büki, A. Deformation of ferrogels induced by nonuniform magnetic fields. *J. Chem. Phys.*, 104, 8750 – 8756 (1996).
- [4] Collin, D. Auernhammer, G. K. Gavati, O. Martinoty, P. Brand, H. R. Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: preparation and physical properties. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 24, 737 – 741 (2003).
- [5] Chatterjee, J. Haik, Y. Chen, C. J. Biodegradable magnetic gel: synthesis and characterization. *Colloid. Polym. Sci.*, 281, 892 – 896 (2003)
- [6] Mitsumata, T. Juliac, E. Furukawa, K. Iwakura, K. Taniguchi, T. Koyoma, K. Anisotropy in longitudinal modulus of polymer gels containing ferrite. *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 23, 175 – 178 (2002)
- [7] Babincová, M. Leszczynska, D. Sourivong, P. Čičmanec, P. Babinec, P. Superparamagnetic gel as a novel material for electromagnetically induced hyperthermia. *J. Magn. Magn. Mat.*, 225, 109 – 112 (2001).
- [8] Davis, L. C. Model of magnetorheological elastomers. *J. Appl. Phys.*, 85, 3348 – 3351 (1999).
- [9] Watson, J. R., U. S. Patent 6,609,353 (1997).
- [10] Bellan, C. Bossis, G. Field dependence of viscoelastic properties of mr elastomers. *Int. J. Mod. Phys.*, 16, 2447 – 2453 (2002).
- [11] Guth, E., *J. Appl. Phys.*, 16, 20 (1945).
- [12] Boonstra, B. B. Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review. *Polymer*, 20, 691 – 704 (1979).
- [13] te Nijenhuis, K. Thermoreversible Networks. (Springer, Berlin, etc., 1997).
- [14] Claracq, J. Sarrazin, J. Montfort, J.-P. Viscoelastic properties of magnetorheological fluids. *Rheol. Acta*, 43, 38 – 49 (2004).

Comportement rhéologique de copolymères à blocs

Applications aux adhésifs thermofusibles sensibles à la pression

Cazenave MN, Dérail C., Marin G.

Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, UMR-CNRS 5067, Université de Pau et des Pays de l'Adour, BP1155, 64013 Pau Cédex

Résumé : Nous avons exploré les propriétés viscoélastiques de mélanges de copolymères à blocs destinés à la formulation d'adhésifs thermofusibles sensibles à la pression (rubans adhésifs, étiquettes auto-collantes). Ces copolymères sont composés de blocs de polystyrène et de polyisoprène. Les effets des principaux paramètres physico-chimiques ont été étudiés notamment sur les mélanges tribloc – dibloc (SIS – SI). Nous proposons une modélisation des propriétés viscoélastiques basées sur les concepts de dynamique moléculaire. Des nouvelles molécules, simplifiant le procédé ou apportant de meilleures propriétés finales ont été proposées. Enfin, une solution de formulation originale est proposée et discutée ; elle consiste à ajouter de l'homopolymère dans les mélanges dans le but de changer l'organisation des copolymères et viser ainsi des paramètres rhéologiques très précis pour aboutir à des propriétés d'utilisation ciblées.

Abstract : The viscoelastic properties of Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives based on formulations of block copolymers and tackifying resins have been studied in detail, through the variation of the complex shear modulus G^* as a function of frequency ω . We analyze the individual behavior of the components of HMPSA blends : (i) the two copolymers : [SI] diblock copolymer and [SIS] triblock copolymer and (ii) two tackifying resins. The viscoelastic behavior of the overall formulation is also presented. We have mainly studied the effects of (i) the molecular characteristics of the [SI] and [SIS] copolymers and (ii) the composition of the blends (mainly the effect of [SI] content, S content in [SIS] and [SI], resin content) on the viscoelastic properties. A theoretical approach based on concepts of molecular dynamics leads to a model which describes reasonably well the linear viscoelastic properties of individual components and their formulations. Our systematic study can be used to design new copolymer molecules which can mimic the rheological behavior and end-user properties of regular formulations, at room temperature. As a concluding remark, we propose to add homopolymer to change the morphology of the copolymer and improved the end – user properties of the adhesives.

Mots-clé : adhesion, rheological properties, hot-melt adhesives, pressure sensitive adhesives, rheological model, mechanical spectroscopy, copolymers, blends of block copolymers, tackifying resin, master curve.

1. Introduction

L'évolution des adhésifs thermofusibles et/ou sensibles à la pression est significative ces dernières années avec une technicité très marquée par rapport aux premières formulations à base de copolymères éthylène – vinylacétate (EVA). Il est très largement admis que, pour cette famille d'adhésif, on peut établir des relations étroites entre les propriétés viscoélastiques et les propriétés d'adhérence [1, 2]. Nous avons réalisé une étude sur les propriétés viscoélastiques de mélanges de copolymères à blocs destinés à des applications ciblées (rubans adhésifs, étiquettes auto-collantes). Les formulations déposées sur les substrats doivent posséder deux propriétés évidentes : un tack (collant, poissant) important à la température d'utilisation (ici température ambiante) et ne pas s'écouler au cours du temps [3, 4]. Typiquement, ces deux propriétés sont obtenues grâce à un comportement de type solide viscoélastique avec un plateau élastique, aux temps longs, qui ne dépasse pas le niveau de module décrit par Dahlquist [5]. Il est important de noter que des mesures des propriétés d'adhérence sur des systèmes similaires sont proposées dans la littérature [6].

Dans ce papier, après avoir décrit les mélanges de copolymères étudiés, nous insistons sur les mécanismes qui permettent de modifier le niveau du

plateau élastique qui apparaît aux très basses fréquences. Il s'agit d'un paramètre clé de ces systèmes. Ces mécanismes nous ont permis de proposer un modèle calculant les propriétés viscoélastiques, à la température ambiante, des copolymères purs et formulés [3]. Nous décrivons les nouvelles molécules qui ont été « dessinées » par ingénierie moléculaire et qui permettent d'améliorer les propriétés finales des adhésifs. Enfin, nous concluons, en proposant des mélanges copolymères – homopolymère qui permettent de corriger les effets néfastes dus à l'organisation des copolymères et que nous décrivons dans la suite de ce document en nous appuyant sur des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles.

2. Propriétés rhéologiques des copolymères

Nous avons travaillé dans un premier temps sur des mélanges de copolymères tribloc [SIS] et dibloc [SI]. Dans la suite de ce document, nous les noterons [SIS-SI]. Une étude exhaustive des différents paramètres physico-chimiques a été réalisée [4]. De nouvelles molécules ont alors été proposées. Comme nous allons le décrire, il s'agit de copolymères tétrabloc notés [SISI] et de mélanges étoile et dibloc notés [SI₄-SI].

2.1 Les propriétés rhéologiques recherchées

Les adhésifs de l'étude sont composés d'une base copolymère ou mélange de copolymères qui apportent la tenue mécanique et de deux résines tackifiantes en proportion 31/69 en masse qui ont deux effets majeurs : l'effet topologique qui permet d'abaisser les niveaux des modules des copolymères purs et l'effet thermodynamique qui permet d'aboutir à une température de transition vitreuse du mélange adaptée en fonction de la température d'utilisation. La combinaison des deux effets permet d'obtenir des formulations ayant du collant à la température d'utilisation. Dans les deux cas, purs ou formulés, les échantillons présentent un comportement de type solide viscoélastique à la température ambiante (figure 1). Nous avons choisi de suivre l'évolution du module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ mesurés sur une très large gamme de fréquences par l'application de l'équivalence temps - température. La courbe maîtresse est tracée à la température de 20°C, température d'utilisation des adhésifs de l'étude. Compte - tenu des effets importants de la température sur le type d'organisation des copolymères à blocs, l'équivalence temps - température a été appliquée sur une gamme restreinte de température notamment vers les hautes températures.

Rappelons brièvement les effets des principaux paramètres physico-chimiques qui influencent les propriétés viscoélastiques. Les blocs polystyrène sont vitreux à la température d'utilisation et jouent le rôle d'une charge dispersée dans la phase élastomère (blocs isoprène). Ainsi, on constate une augmentation des niveaux des modules (après le passage de la transition vitreuse de la phase isoprène) quand le taux de polystyrène augmente dans les copolymères SIS et SI. La relaxation de la phase isoprène libre du dibloc apparaît dans le domaine des basses fréquences et « se termine » par le plateau secondaire. Nous avons montré que l'augmentation de la masse moléculaire de ce bloc polyisoprène décale le temps de relaxation et permet de rejeter la zone de relaxation vers les temps plus longs. Par contre, les propriétés du tribloc influencent moins les propriétés du mélange. Le tribloc apporte le caractère de solide et il présente un long plateau « caoutchoutique » après la transition vitreuse ; le niveau de ce plateau est seulement influencé par le taux de polystyrène. Enfin, comme nous le décrivons plus en détail par la suite, le taux de dibloc dans les mélanges tribloc – dibloc permet d'ajuster très précisément le niveau du plateau secondaire.

Dans ce papier, le taux de polystyrène est constant pour tous les copolymères (environ 15%).

2.2 Les copolymères de l'étude

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les copolymères de l'étude ont des architectures différentes. La plupart a été « dessinée » à partir de la description de la dynamique moléculaire des mélanges [SIS-SI] que nous avons très largement étudiés [3, 4]. Nous avons notamment montré que l'isoprène libre du copolymère dibloc gonfle le réseau des enchevêtrements formé par l'isoprène du copolymère tribloc et joue, finalement, le même rôle qu'une résine tackifiante (figure 2).

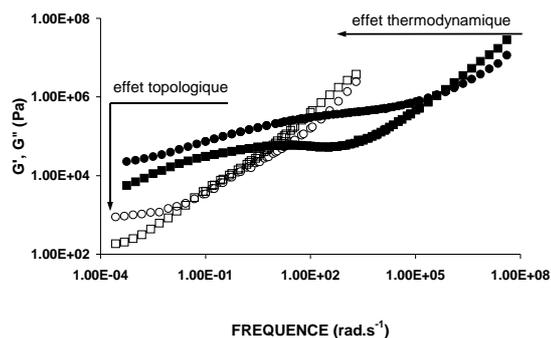


Fig.1 : Courbes maîtresses de la base copolymère et de sa formulation. $T_{ref}=20^{\circ}C$.

- : G' [SIS-SI] ○ : G' formulation
- : G'' [SIS-SI] □ : G'' formulation

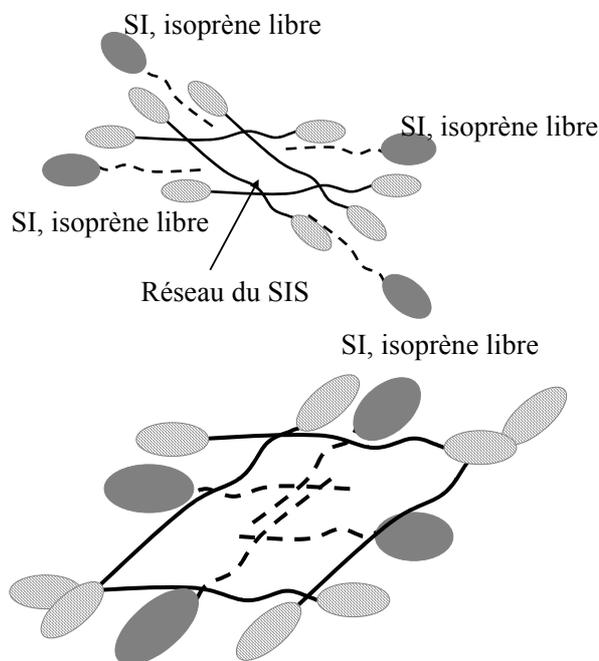


Fig.2 : Schéma proposé pour le gonflement du réseau d'isoprène du SIS par le SI.

Ainsi, il est nécessaire que, dans le système, un isoprène libre ait la liberté d'explorer le réseau d'enchevêtrements de l'isoprène du SIS permettant ainsi un abaissement du niveau des modules. Nous avons donc proposé et validé d'autres copolymères

qui ont tous la particularité d'être d'une part à base de blocs styrène et isoprène et d'autre part de présenter un bloc isoprène libre en bout de chaîne et un bloc isoprène emprisonné entre 2 blocs de styrène. Cette configuration est obtenue soit par mélange d'un copolymère dibloc [SI] et d'un copolymère tribloc [SIS] ou d'une étoile [SI₄] ayant les blocs styrène à l'extérieur de l'étoile, soit obtenue avec un copolymère tétrabloc [S₁I₁S₂I₂]. Dans ce dernier cas, le rôle du dibloc [SI] est joué par la séquence [S₂I₂] alors que la séquence [S₁I₁S₂] joue le rôle du tribloc [SIS]. On parle dans ce cas de taux de dibloc équivalent. La figure 3 montre qu'il est possible de calculer les paramètres physico-chimiques des nouvelles molécules pour obtenir des propriétés tout à fait semblables à la température ambiante, qu'elles soient pures ou formulées.

Les nouvelles molécules proposées ont la particularité d'apporter des améliorations par rapport aux mélanges de départ. On peut par exemple citer le cas des tétrabloc qui permettent d'éviter une phase de mélange au cours de la préparation.

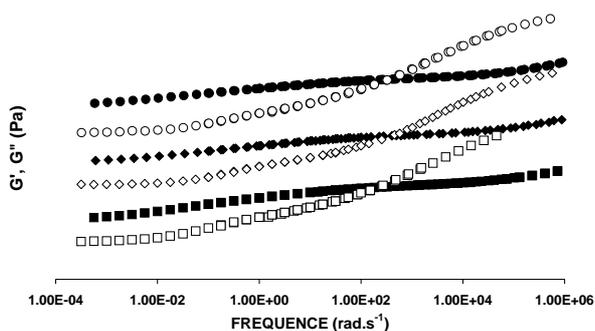


Fig.3 : $G'(\omega)$ des différents copolymères et leur formulation. $T_{ref}=20^{\circ}C$ (échelle arbitraire).

- et □ : G' [SIS-SI] et formulation
- et ○ : G' [SI₄-SI] et formulation
- ◆ et ◇ : G' [SIS] et formulation

2.3 Variation du module de plateau secondaire

Le plateau élastique vers lequel tend le module G' est caractéristique du réseau de l'isoprène du SIS gonflé d'une part par l'isoprène libre du dibloc et d'autre part, dans le cas des formulations, par les résines tackifiantes ajoutées pour aboutir à l'adhésif. Dans ce dernier cas, on a une combinaison copolymère dibloc (SI) – résine tackifiante contribuant à l'effet topologique. Dans le cas du tétrabloc, c'est l'isoprène libre qui gonfle le réseau de l'isoprène emprisonné entre les deux séquences de styrène. Ce mécanisme de gonflement est validé par la variation du module de plateau élastique (noté G_s) qui apparaît aux basses fréquences (G_s est mesuré à une fréquence fixe de 10^{-3} rad.s⁻¹) en

fonction de la fraction volumique d'isoprène dans le copolymère tribloc (figures 4 et 5).

Sur ces figures, on constate que G_s présente, pour les copolymères purs et formulés, deux types de variations délimitées par un taux de dibloc ou de dibloc équivalent d'environ 70%. Pour des taux de dibloc inférieurs à 70%, on constate que l'on peut décrire cette variation par une loi puissance :

$$G_s = G_{SIS-SI}(\omega \rightarrow 0) = G_{SIS} \cdot \Phi_{I/SIS}^2 \quad (1)$$

Cette loi décrit l'effet de dilution et est en accord avec la loi que l'on observe classiquement quand on ajoute des petites masses dans un polymère enchevêtré.

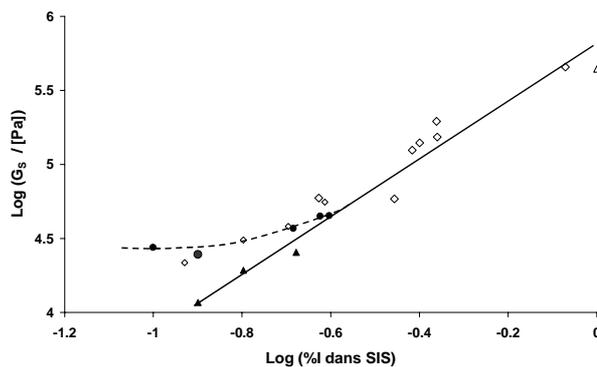


Fig.4 : Variation du plateau élastique en fonction de la fraction volumique d'isoprène dans le tribloc pour les copolymères purs

- ◇ : [SIS-SI] ; ▲ : [SIS] ; ● : [SI₄-SI] ; Δ : polyisoprène

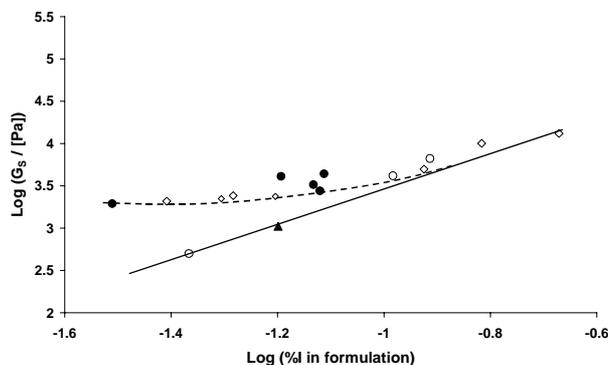


Fig.5 : Variation du plateau élastique en fonction de la fraction volumique d'isoprène dans le tribloc pour les formulations

- ◇ : [SIS-SI] ; ▲ : [SIS] ; ● : [SI₄-SI]

Au-delà de 70% de dibloc, G_s marque un palier sauf dans deux cas. La famille tétrabloc (qui ne présente pas d'ajout de dibloc) et une famille [SIS-SI] présentent une variation similaire quel que soit le taux de dibloc. Nous nous sommes donc posés la question de la cause de ces deux comportements différents en étudiant les copolymères dibloc seuls.

3. Les copolymères dibloc

3.1 Rhéologie

Nous avons à notre disposition deux copolymères dibloc ayant subis des modes de préparations différents. Les deux copolymères ont des comportements de solides viscoélastiques avec des niveaux de plateau secondaire différents (figure 6). De plus, ces copolymères dibloc apportent des propriétés très différentes en fonction de la température (figure 7) en imposant leur comportement aux mélanges [SIS-SI].

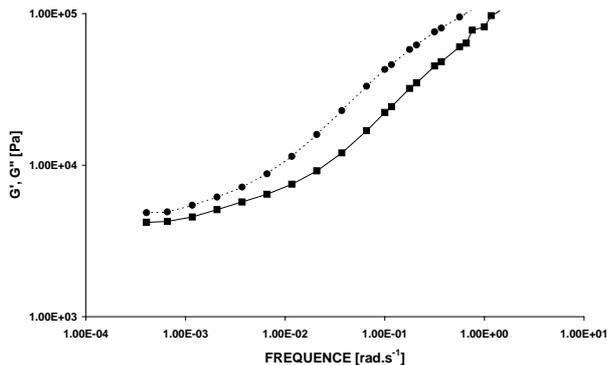


Fig.6 : $G'(\omega)$ de deux copolymères dibloc. $T_{ref}=20^{\circ}C$.

■ : [SI-1] ; ● : [SI-2]

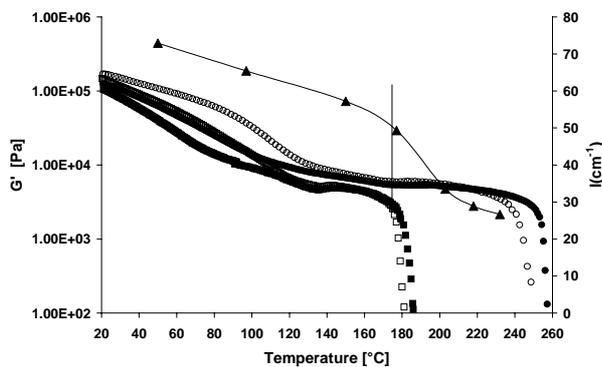


Fig.7 : G' et $I(T)$ de deux copolymères dibloc et le mélange correspondant. $\omega=1 \text{ rad.s}^{-1}$, rampe : $2^{\circ}C \cdot \text{min}^{-1}$.

▲ : Intensité diffractée pour le mélange avec SI-1

■ : [SI-1] ; □ : [SIS-SI1]

● : [SI-2] ; ○ : [SIS-SI2]

3.2 Diffusion de neutrons aux petits angles

Nous avons analysé nos échantillons par Diffusion de Neutrons au Petits angles. La figure 8 permet de constater que la figure de diffraction est isotrope ne permettant pas de déduire le type d'organisation. Nous avons reporté sur la figure 9 la variation de l'intensité diffractée. On constate un maximum marqué qui montre que le styrène est dispersé dans la phase Isoprène.

Nous avons suivi le maximum d'intensité diffracté en fonction de la température pour le dibloc noté [SI-1] que nous avons reporté sur l'analyse thermomécanique de la figure 7 (échelle de droite). On constate que nous pouvons mettre en évidence le passage de l'ordre au désordre par la décroissance continue de l'intensité diffractée en fonction de la température et que l'on obtient les mêmes valeurs pour T_{ODT} (température marquant le passage de l'ordre au désordre) par analyse thermomécanique et par DNPA. De plus, dans les mélanges [SIS-SI] c'est le [SI] qui impose son comportement avec une valeur du vecteur q identique pour le dibloc seul et le mélange [SIS-SI] correspondant (figure 9). Nous remarquons enfin sur cette même figure 9 que l'intensité maximum est pratiquement la même pour le dibloc seul et pour le mélange [SIS-SI] correspondant montrant, encore une fois, que le dibloc impose son comportement au mélange de copolymère.

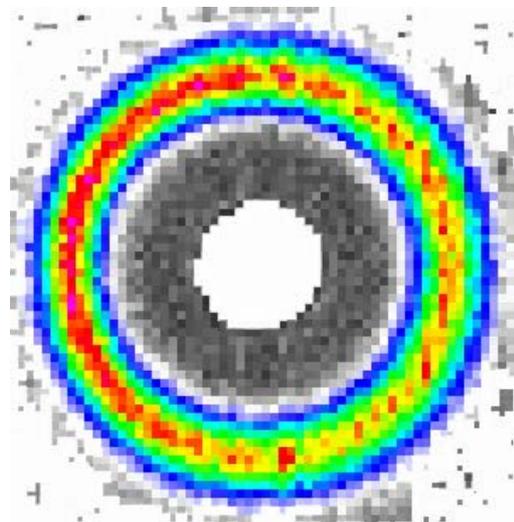


Fig.8 : Figure de diffraction du [SI-1]. $T_{ref}=20^{\circ}C$.

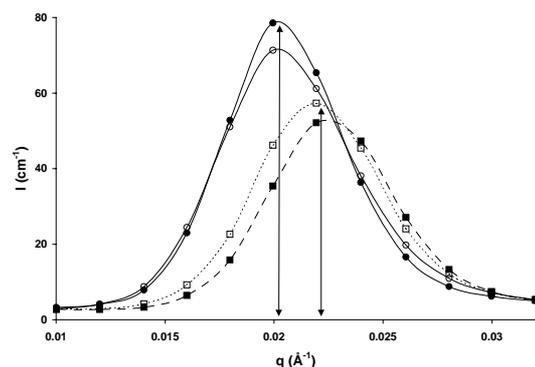


Fig.9 : Variation de l'intensité diffractée pour les dibloc et les mélanges [SIS-SI] correspondant. $T_{ref}=20^{\circ}C$.

■ : [SI-2] ; □ : [SIS-SI1]

● : [SI-2] ; ○ : [SIS-SI2]

4. Conclusions

Nous avons montré que des lois simples pouvaient permettre d'améliorer la phase de formulation pour ces familles d'auto-adhésifs. Par contre, on constate que pour des taux de dibloc très importants, la dynamique n'est plus la même car le copolymère dibloc présente un comportement de solide. La solution pour éviter ce comportement est d'ajouter de l'isoprène libre. En effet, on constate que la famille tétrabloc ne change pas de comportement quel que soit le taux équivalent de dibloc, donc l'extrémité libre ne doit pas participer à une organisation figée et donc doit continuer à gonfler le réseau. Ainsi, en ajoutant de l'isoprène libre, on apporte un polymère pouvant gonfler ce réseau et on corrige ainsi l'effet néfaste dû à l'organisation du dibloc.

La figure 10 permet de constater la correction des niveaux de modules par ajout de l'homopolymère. Nous avons choisi une formulation dont le plateau secondaire est sur le palier décrit précédemment. En ajoutant du polyisoprène, il est possible de corriger le niveau du module qui retrouve alors la variation de pente 2 (les 2 points suivant la flèche).

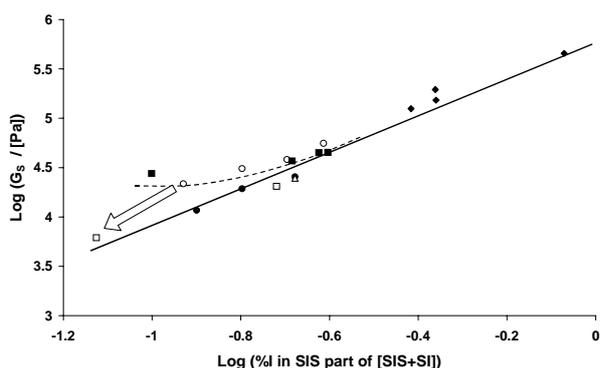


Fig.10 : Variation du plateau élastique en fonction de la fraction volumique d'isoprène dans le tribloc pour les copolymères purs

Nous avons ainsi mis en évidence une solution originale permettant d'adapter, à la demande, la rhéologie de la formulation en maîtrisant l'organisation des copolymères qui entrent dans la composition des adhésifs étudiés. Nous souhaitons poursuivre ce travail par une analyse plus fine de l'organisation des copolymères.

Enfin, il est important de préciser que les comportements rhéologiques des mélanges et des formulations ont fait l'objet d'une modélisation, basée sur la dynamique que nous venons de décrire [3,4,6,8,9]. Ce modèle, sans paramètre ajustable, est une aide précieuse pour une formulation virtuelle des adhésifs thermofusibles sensibles à la pression.

Remerciements : Les expériences de DNPA ont été réalisées au LLB à Saclay. Les auteurs remercient vivement Monsieur Alain Lapp. Nous remercions le Professeur Jean Peyrelasse pour son aide précieuse dans l'analyse des spectres DNPA.

[1] Gent, A.N., and Petrich, R.P. *Proc. Roy. Soc.*, A310, 433-448 (1969).

[2] Derail, C., Allal, A., Marin, G., and Tordjeman, Ph. *J. Adhesion*, 61, 123-157 (1997).

[3] Gibert, F.X., Marin, G., Derail, C. Allal, A., and Lechat J. *J. Adhesion*, 79, 825-852 (2003).

[4] Gibert, F.X., *Rhéologie et adhérence des autoadhésifs : règles de formulation*. Thèse de doctorat, Université de Pau, France (2001).

[5] Patrick, R.L. *Treatise on Adhesion and Adhesives : Materials*. (Marcel Dekker, New-York, 1969).

[6] Roos, A. *Copolymères à Blocs : structure, rhéologie et propriétés adhésives*. Thèse de doctorat, Université de Paris VI, France (2004).

[7] Derail, C. Cazenave, M.N., Gibert, F.X., Marin, G., Kappes, N., and Lechat J. *J. Adhesion*, in press (2004).

[8] Cazenave M.N. *Rhéologie de copolymères à blocs entrant dans la composition d'adhésifs thermofusibles sensibles à la pression*. Thèse de doctorat, Université de Pau, France (2004).

[9] Allal, A., Marin, G., Montfort J.P., and Derail, C. *Macromolecules*, 26, 7229-7235 (1993).

Rhéologie de mousses ordonnées

E. Collé, N. Rivier

LDFC, Université Louis Pasteur, 67084 Strasbourg, France

Résumé : Nous montrons qu'une mousse ordonnée, contenue dans un tube cylindrique, a le comportement rhéologique d'un solide plastique, quand bien même ses constituants, bulles et interfaces, sont gazeux et liquides. L'écoulement est de type bouchon, et la déformation plastique est causée par le glissement de dislocations. La démonstration est faite par détente de Joule-Thomson, où la mousse est poussée dans le tube à enthalpie constante, et en régime permanent. Un coude du tube, un élargissement ou un aneurisme suffit à provoquer le saut de compression uniaxiale. L'augmentation d'entropie associée à la détente adiabatique est mesurée géométriquement comme la déformation de cisaillement acquise par la mousse. La lave d'un volcan, dont la cheminée s'élargit, subit une telle détente de Joule-Thomson, et l'éruption peut être explosive.

Abstract : As a material, foam is a soft elastic solid, in spite of the fact that its constituents, interfaces and bubbles, are liquid and gaseous. The main agent of plastic deformation is dislocation glide. We consider the steady state flow of ordered foams contained in tubes. Throttling is produced by a widening of the tube, or by U-shaped bend. This is the Joule-Thomson effect of classical thermodynamics, applied here to soft solids, where the entropy increase is measured geometrically by the acquired shear strain. Volcanic lava through pushing through an expanding shaft is a throttled foam, and the eruption may be explosive.

Mots-clé : mousse, phyllotaxie, dislocation, thermodynamique des déformations, détente de Joule-Thomson.

1. Introduction

Une mousse est constituée de bulles ou cellules remplissant l'espace et séparées par des interfaces. Mathématiquement, il s'agit d'un graphe, dont tous les éléments, sommets, arêtes, interfaces et cellules sont géométriques (polytopes convexes d'incidence minimale : 4 arêtes sur un sommet, 3 interfaces sur une arête, 2 cellules séparés par une interface). Matériellement, les interfaces sont liquides et les cellules gazeuses.

Nous allons montrer qu'une mousse, désordonnée ou non, se comporte comme un solide très mou, même si elle est constituée de régions liquides et gazeuses. On sait qu'il est très difficile de pousser une mousse dans un milieu poreux [1]. Notamment, la réponse d'une mousse à une contrainte mécanique uniaxiale – qui se décompose en une pression hydrostatique

et un cisaillement pur – est celle d'un solide plastique, c'est-à-dire le glissement de dislocations, localisé sur des bandes de cisaillement, au lieu d'être réparti sur toute l'épaisseur du liquide comme dans un écoulement de Poiseuille. Ce glissement est difficile si la mousse est désordonnée, car la rugosité de la surface de glissement ancrent les dislocations (pinning), même si des inclusions peuvent la rectifier [2]. (cf. Fig.5). C'est pourquoi nous nous concentrons ici sur les mousses ordonnées, qu'il est aisé de produire dans des tubes cylindriques, à trois [3] ou à deux dimensions [4].

Dans un tube cylindrique bien lisse, à faibles vitesses, l'écoulement de la mousse est bouchon (plug flow). On génère un saut de contrainte par un élargissement du tube (les interfaces d'une structure bambou sont bombées vers l'aval, ce qui indique bien une perte de pression dans cette direction), ou par un coude en U à deux dimensions. C'est aussi le cas à trois dimensions, mais

le mécanisme est plus compliqué. Nous allons étudier le mouvement permanent (steady state) d'une mousse ordonnée dans ces géométries. La structure de la mousse est la variable thermodynamique correspondant au volume du gaz ou à la déformation du milieu élastique continu. Elle est différente en amont et en aval du saut de contrainte.

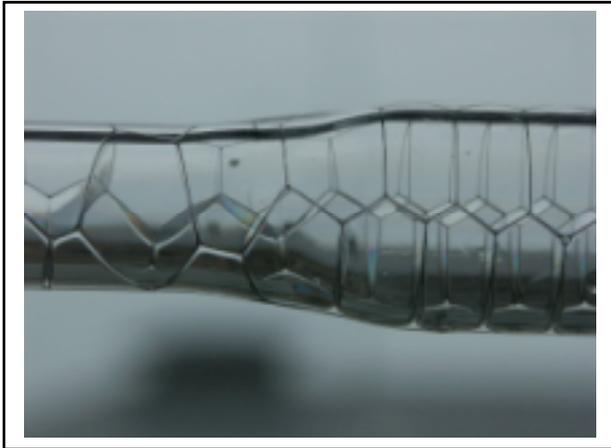


Fig.1 : Un tube qui s'élargit est un transformateur de structure de la mousse, ici $211 \square (321) \square 422$. (L'idée originale est de P. Boltzen et N. Pittet [12]).

2. Structure d'une tige de bulles

A la surface d'un tube cylindrique, la mousse ordonnée a la structure hexagonale d'un rayon d'abeille, enroulée sur un cylindre. Les lignes réticulaires (3 par cellule) sont des spirales, et la structure (k,l,m) est définie par trois entiers positifs $k \geq l \geq m \geq 0$, avec $k=l+m$. Cette notation redondante est utilisée en phyllotaxie – description de la structure des marguerites, asters, ananas, pommes de pin [5,3,6]. Dans les nanotubes de carbones, on utilise souvent les deux entiers l et m seulement [7]. k est le nombre des spirales les plus raides (les plus proches de l'axe du tube) ; m , le nombre de spirales les plus plates ; les l spirales intermédiaires s'enroulent en sens opposé, à presque 45° de l'axe du tube. Elles sont dans la direction de cisaillement maximal, et constituent donc les lignes de glissement des dislocations activées par une contrainte le long de l'axe du tube. Il y a deux familles de structures achirales, $(1,1,0)$ et $(2,1,1)$. Une pile supplémentaire de bulles ne touchant pas la surface du tube sera notée $(k,l,m-1)$.

3. Rhéologie sous cisaillement

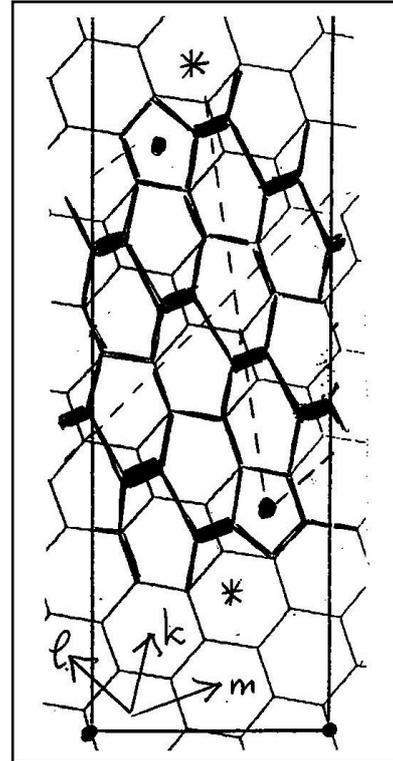


Fig.2 : Le l-zip, cascade de T1 (traits épais), fait glisser une dislocation $5/7 = \bullet/*$ le long de la direction l , et provoque une transition structurale (1), ici $321 \square 422$, en compression. ----- : spirales ajoutées le long de k et de l , issues du $5 = \bullet$. Les côtés verticaux du parallélogramme (générateurs du tube cylindrique) sont identifiés.

Une structure hexagonale sous cisaillement subit une première transformation topologique, un échange de voisins T1 à deux dimensions, résultant en deux dislocations (dipôle $5/7$) en tête-bêche, avec les deux heptagones voisins. Le cisaillement provoque alors une cascade de T1 successifs en fermeture éclair (Fig.2) sur laquelle glisse l'une des dislocations. Il en résulte une transition structurale de la tige de bulles,

$$(k,l,m) \square (k \pm 1, l, m \pm 1) \quad (1)$$

Le signe +/- correspond à une compression /expansion uniaxiale, dont une des composantes est un cisaillement à 45° de l'axe du tube, qui provoque un glissement le long de la direction l (l-zip : $l = \text{cst}$). Sous compression ou expansion, on balaye donc les diagonales $l = \text{cst}$ du diagramme de structure (Fig.3) [8,9]. Si on atteint une structure achirale, soit $k=1, m=0$ en expansion, ou $m=1, k=2$ en compression, le

processus (1) se poursuit à "1" cst, mais k et l troquent leur place : 532 \square 431 \square 330 \square "23 \square 1" = 321 \square ... en expansion (m et l: 321 \square 422 \square "523" = 532 \square ... en compression). Ces échanges aux bords du diagramme de structure sont responsables de l'hystérèse du cycle de structures obtenues par aller-retour de fortes compression-expansion [9].

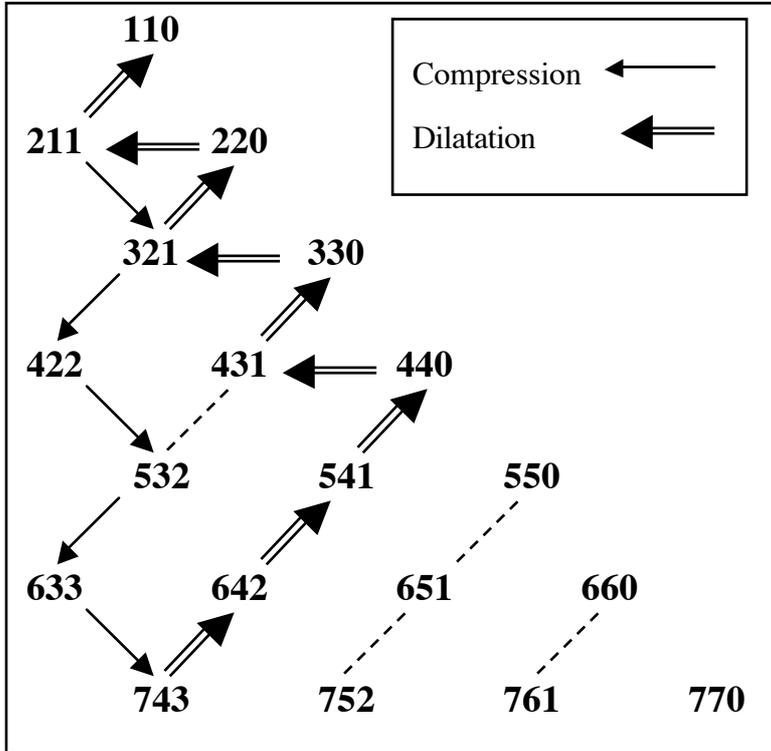


Fig.3 : Grille structurale des tiges de bulles. Les diagonales SO-NE indiquent les séquences de structures obtenues sous compression/expansion uniaxiale. On note la réflexion aux bords de la grille, responsable de l'hystérèse structurale observée dans des cycles de fortes compression-expansion [8].

Si la compression est causée par l'ouverture du tube, le détachement d'une bulle de la surface du tube pour constituer une pile de bulles intérieure, est une transformation topologique qui se superpose au T1 superficiel. Ce détachement a été étudié par Dubertret dans une modélisation du renouvellement de l'épiderme humain [10]. La cellule qui se détache laisse sur la surface un vestige caractéristique. Ici, son attache est hexagonale, et le vestige est très semblable à l'effet d'un T1 (deux dislocations en tête-bêche). Il s'intègre dans le l-zip, et cause la même transformation structurale superficielle, avec une colonne de bulles internes en plus (Fig.4) [11].

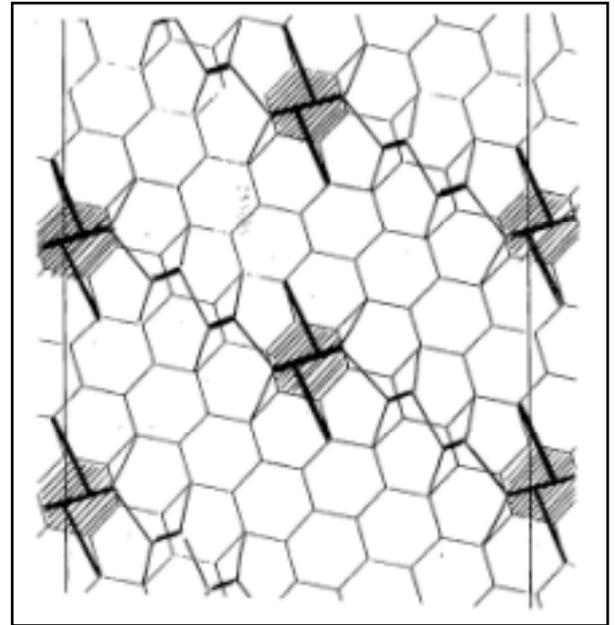


Fig.4 : Le détachement d'une bulle (hachuré) de la surface du tube s'intègre dans le l-zip, ici 752 \square 853-1.

La transformation inverse, rattachement d'une bulle interne à la surface, peut être observée sous dilatation, causée par un étranglement du tube (tube de Venturi en hydrodynamique classique). Mais l'attache superficielle de la cellule est pentagonale. L'effet sur la structure superficielle est celui d'une division d'une cellule hexagonale en deux pentagones (...6/6/6... \square 7\5/5\7..., schématiquement).

Nous avons donc ici un comportement plastique classique d'un solide mou. Dans les tiges de bulles, le glissement d'une dislocation est associé à une transition de structure, tous deux observables à l'oeil nu. L'interface contient une dislocation. De plus, la déformation acquise est un nombre ± 1 , un pas dans le diagramme structural de la Fig.3.

4. Détente de Joule-Thomson (=Kelvin)

L'effet Joule-Thomson est la détente irréversible d'un gaz à travers un bouchon poreux, en régime permanent à enthalpie constante. Nous remplaçons le gaz par une mousse ordonnée, poussée dans un tube adiabatiquement, à enthalpie constante. Le rôle du « bouchon » est de faire chuter la contrainte uniaxiale, et donc de provoquer le cisaillement de la mousse. On peut utiliser un coude en U, ou un élargissement du tube. L'« irréversibilité », augmentation d'entropie, est due à la chute de contrainte, et non à quelque désordre du bouchon :

$$(\partial s / \partial \square_0)_{h,p} = e_0 / T \quad (2)$$

où s, h est la densité d'entropie, d'enthalpie, σ_0 et e_0 les tenseurs (à trace nulle) des contraintes et des déformations, respectivement. P est la pression (maintenue constante dans la mousse) et T est la température. L'augmentation d'entropie associée à la détente est donc mesurée géométriquement par la déformation de cisaillement acquise dans la mousse. En deux dimensions (expériences de W. Drenkham à Dublin : Fig.5,6), c'est simplement le nombre de T1 bloqués dans le coude en U, donc le nombre de dislocations forcées par le U de glisser dans la mousse. Plus qu'une mesure géométrique, il s'agit simplement de compter, ce qui est bien l'essence de l'entropie, indépendamment du désordre.

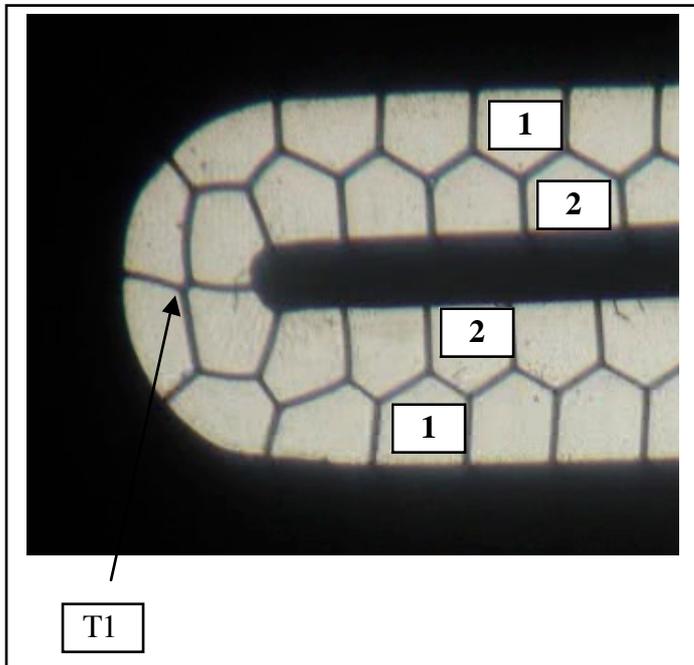


Fig.5 : Détente de Joule-Thomson d'une mousse. Le coude en U du tube y ancre un T1, donc une dislocation (flèche). Il y a, en aval, déformation de cisaillement de la mousse (cellules correspondantes numérotées), qui mesure l'augmentation d'entropie. (W. Drenkham [4]).

Une inclusion (losange) prise dans la mousse se transforme en triangle en traversant le coude et le T1 qui y est bloqué, et elle y ajoute un T1. La mousse acquiert un quantum de déformation de cisaillement de plus. Dans le référentiel en mouvement avec la mousse, la dislocation glisse par-dessus (vers l'extérieur) le losange, qu'elle transforme en triangle tout en se dédoublant.

L'inclusion facilite donc le glissement de la dislocation sur la frontière entre deux couches de bulles (ici, un zig-zag) en rectifiant cette dernière [2]. C'est ainsi qu'une mousse désordonnée pourra s'écouler (mais avec difficulté).

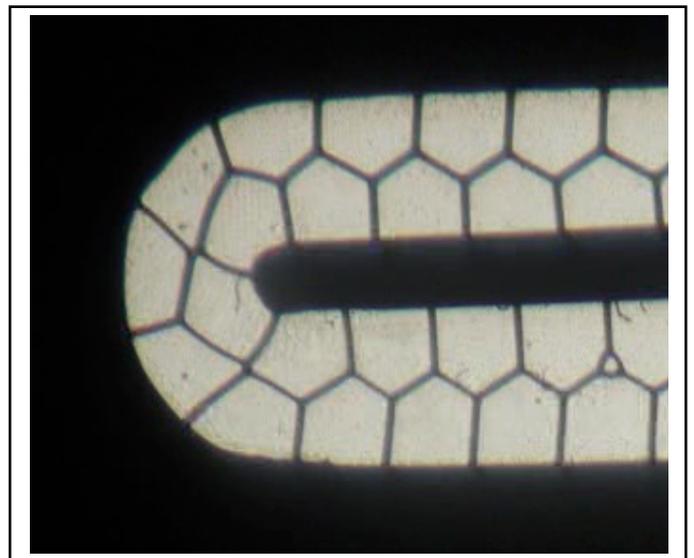
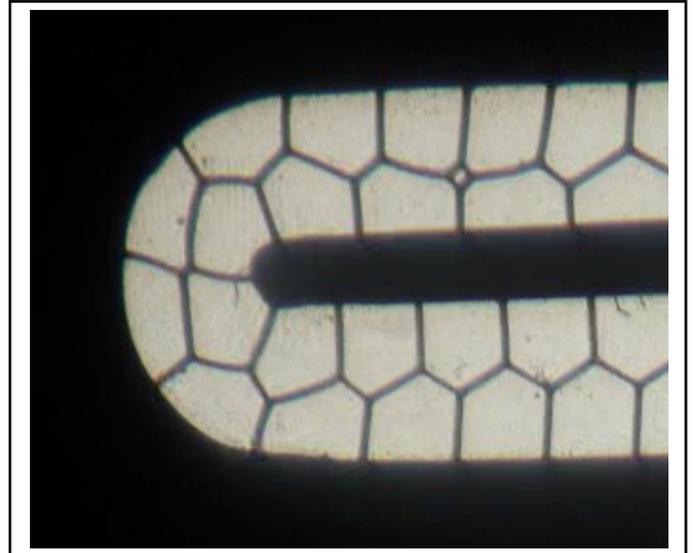


Fig.6 : (haut) L'inclusion (losange) avant de passer par le coude en U où est accroché un T1. (bas) Après son passage, l'inclusion est triangulaire, avec une orientation caractéristique vers l'intérieur, et un second T1 reste accroché dans le coude. (W. Drenkham [4]).

La rhéologie des mousses est donc la déformation classique d'un solide mou, qui est dominée par le glissement des dislocations.

Les contributions de W. Drenckham (Dublin), C. Oguey (Cergy) et D. Reinelt (SMU, Dallas) à ce travail ont été substantielles et spécifiques.

- [1] Bertin, H. Foam flow in heterogeneous media, in *Eurofoam 2000*, P. Zitha, J. Banhardt, G. Verbist, eds., Verlag MIT Bremen, 128-135 (2000).
- [2] Oguey, C., Rivier, N., Aste, T. Stratification of cellular patterns: hysteresis and convergence. *Eur. Phys. J. B* 33, 447-455 (2003)
- [3] Pittet, N., Rivier, N., Weaire, D. Cylindrical packing of foam cells. *Forma*, 10, 65-73 (1995).
- [4] Collé, E., Drenckham, W., Rivier, N. Joule-Thomson throttling of ordered foams, *Eurofoam 2004*, Champs sur Marne.
- [5] Coxeter, H.S.M. *Introduction to Geometry*, (Wiley, NY, 1961), ch.11.
- [6] Pittet, N., Boltenhagen, P., Rivier, N., Weaire, D. Structural transitions in ordered, cylindrical foams. *Europhys.Lett.*, 35, 547-552 (1996).
- [7] Hamada, M., Sawada, S., Oshiyama, A. New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. *Phys. Rev. Lett.* 68, 1579-1581 (1992).
- [8] Harris W.F., Erickson, W.O. Tubular arrays of spheres: geometry, continuous and discontinuous contraction, and the role of moving dislocations. *J. Theor. Biol.* 83, 215-246 (1980).
- [9] Boltenhagen, P., Pittet, N., Rivier, N. Giant deformations and topological hysteresis of an ordered foam. *Europhys.Lett.*, 43, 690-694 (1998).
- [10] Dubertret, B., Rivier, N., The renewal of the epidermis: a topological mechanism. *Biophys. J.* 73, 38-44 (1997).
- [11] Rivier, N., Reinelt, D., Eschenbrenner, C., Schwander, F., Flow of an ordered foam through a model pore. *Eurofoam 2002*, Manchester.
- [12] Boltenhagen, P., Pittet, N. Expansion and contraction of a flowing crystalline flow, *unpublished* (1999).

Comportement mécanique de matériaux polymères chargés par des particules solides, en situation de confinement*

Collin D. et Martinoty P.

Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes, UMR n°7506, CNRS-ULP, 4 rue Blaise Pascal, 67070 Strasbourg Cedex

Résumé : Nous présentons une étude rhéologique effectuée sur un fondu de polydiméthylsiloxane (PDMS) chargé par des particules de silice (Aérosil 130). Cette étude a été menée à l'aide d'un dispositif de piézo-rhéologie, qui permet de déterminer le module de cisaillement complexe de films de quelques dizaines de microns d'épaisseur dans un domaine de fréquence allant de 0.2Hz à quelques kHz. Les résultats obtenus montrent que l'échantillon présente un comportement élastique lorsque la concentration en particules de la suspension atteint 6%. La loi de renforcement de l'échantillon en fonction de son épaisseur est déduite de ces mesures.

Abstract: We present a rheological study performed on suspensions of fumed silica particles (Aerosil 130) in a polydimethylsiloxane melt (PDMS). These experiments were performed with a shear piezoelectric rheometer, enabling the complex shear modulus to be measured on films of a few tens of microns, in a frequency domain ranging from 0.2Hz to a few kHz. The results obtained show that the suspension exhibits an elastic-like behavior when the concentration of particles reaches 6%. Reinforcement law as a function of sample's thickness is deduced from this measurements.

Mots-clé : Propriétés mécaniques de films, renforcement des polymères, composites, percolation, problème aux interfaces.

1. Introduction et motivation

L'incorporation de particules colloïdales dans les matériaux polymères suscite un intérêt croissant, tant sur le plan fondamental que du point de vue des applications. Ce procédé permet d'augmenter le module de rigidité d'un élastomère ou sa résistance à la déchirure [1-2]. Dans un fondu de polymère, l'adjonction de particules peut conduire également à la formation d'une phase gel [3, 4]. L'introduction de particules magnétiques dans les gels peut aussi conférer à ces matériaux des propriétés d'actuateurs [5]. Toutes ces propriétés sont étroitement liées à la nature des particules, à leur concentration, et à leur réactivité avec le polymère.

Un certain nombre de travaux a été consacré à l'étude des propriétés viscoélastiques de fondus chargés par des particules de silice. Ceux-ci ont porté notamment sur les lois de renforcement de ces matériaux en fonction de la réactivité et de la concentration en particules [3, 6-9]. Toutefois, aucun de ces travaux n'a été réalisé sur des films minces. L'étude que nous présentons a précisément pour but de caractériser les propriétés viscoélastiques de suspensions pour des films dont l'épaisseur varie de $\sim 10 \mu\text{m}$ à $\sim 50 \mu\text{m}$. Elle permet de déterminer, pour une concentration donnée de particules, les lois de renforcement du matériau en fonction de son épaisseur.

2. Matériaux et technique utilisés

La silice colloïdale a été gracieusement fournie par la société Degussa-Hüls. Elle est référencée sous le label Aérosil 130. C'est une silice obtenue par pyrogénéation, qui présente une surface spécifique de $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et une densité de 2.2 g cm^{-3} . Cette silice de synthèse se présente sous forme de particules sphériques, d'un diamètre moyen de l'ordre de 12 nm, qui s'associent par liaison covalente pour former des agrégats d'une dimension de l'ordre de 100 nm. La surface des particules n'ayant subi aucun traitement de surface, ces agrégats sont hydrophiles et par conséquent très réactifs pour former des liaisons hydrogènes via leur sites silanols de surface.

Le fluide porteur est un fondu de polydiméthylsiloxane (PDMS), synthétisé par la société Gelest. C'est un PDMS à terminaison méthyle, de faible viscosité ($\sim 0.4 \text{ Pa.s}$), dont la masse molaire en poids est de $17\,250 \text{ g mol}^{-1}$ et la densité voisine de 1 (0.97 g cm^{-3}). Il est référencé dans le catalogue Gelest sous la désignation T25.

Pour chaque mélange, nous avons suivi le protocole suivant. Les particules d'Aérosil 130 ont d'abord été placées pendant 10 heures dans une étuve sous vide, thermostatée à $120 \text{ }^\circ\text{C}$, afin d'éliminer toute humidité. Ensuite, on a réalisé un mélange constitué de PDMS, de chloroforme et d'Aérosil 130 de concentration connue. Celui-ci a été brassé à l'aide

* Ce texte développe un aspect particulier de la présentation orale.

d'un agitateur magnétique pendant une douzaine d'heures. L'adjonction de chloroforme, qui est un bon solvant du PDMS, permet de réduire dans de grandes proportions la viscosité du mélange et de favoriser, au cours du brassage, une dispersion plus homogène des particules. Le chloroforme a été ensuite lentement évaporé, le mélange étant toujours brassé au cours de l'évaporation du solvant. Enfin, un dégazage complet sous vide pendant 24 heures a permis d'éliminer toute trace de chloroforme ainsi que les bulles d'air introduites dans le mélange pendant son brassage. Les différents échantillons réalisés sont des suspensions de 2, 3, 4 et 6% en poids de particules, correspondant respectivement à des fractions volumiques de 4.4, 6.5, 8.6 et 12.6%.

Les mesures de la partie réelle et de la partie imaginaire du module de cisaillement complexe ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre plan-plan utilisant des transducteurs piézo-électriques. Cet appareil, appelé « piezo-rhéomètre », a été développé au laboratoire pour caractériser notamment les propriétés mécaniques de fondu de polymères [10], d'élastomères [11] et de gels [12]. Il permet d'acquérir des données dans une gamme de fréquences très étendue (20 mHz – 3 kHz) en appliquant de très faibles déformations (10^{-5} à 10^{-3}) rendant ainsi toujours possible l'obtention de mesures situées dans le domaine de réponse linéaire. Il permet en outre d'étudier des matériaux dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de microns.

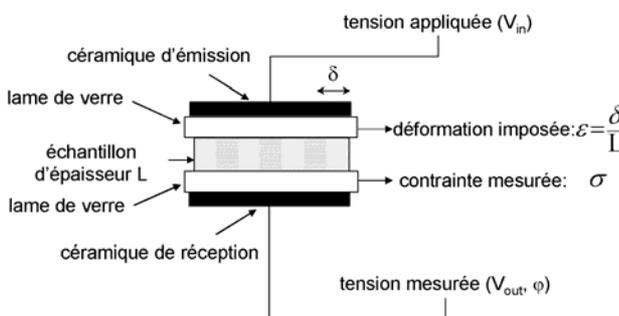


Fig.1 : schéma de principe du piézo-rhéomètre

Le principe de fonctionnement de ce rhéomètre est schématisé sur la figure 1. L'échantillon est placé entre deux lames de verre parallèles entre elles et collées sur des céramiques de cisaillement. Un mouvement sinusoïdal dans le plan du rhéomètre est appliqué à l'une des lames par l'intermédiaire de la céramique « émettrice ». Ce mouvement impose à l'échantillon une déformation ϵ qui se transmet au travers de celui-ci. L'autre lame est alors soumise à une contrainte σ qui est mesurée à l'aide de la céramique « réceptrice ». A partir des mesures de la déformation appliquée et de la contrainte transmise on déduit le module de cisaillement complexe donné par $G^* = \sigma / \epsilon$.

Dans la présente étude, les déformations appliquées aux échantillons sont comprises entre 10^{-5} et 10^{-3} . Pour chaque épaisseur de l'échantillon, le parallélisme des lames de verre a été ajusté par interférométrie optique à mieux que 10^{-4} radian et l'épaisseur de l'échantillon, qui correspond à la distance entre les lames de verre, déterminée à mieux que le micron. Toutes les mesures ont été effectuées à une température de 25 °C.

3. Résultats et discussions

Nous allons d'abord présenter les mesures obtenues pour les suspensions dont la concentration est inférieure ou égale à 4% en poids.

Les mesures obtenues pour la suspension à 4% sont représentées sur la figure 2. Celle-ci donne la variation en fonction de la fréquence de la partie réelle G' et de la partie imaginaire G'' du module de cisaillement complexe. Ces mesures correspondent à une épaisseur de l'échantillon de 13 μm , qui est la plus petite épaisseur étudiée. Dans tout le domaine de fréquences considéré, elles montrent un comportement d'écoulement caractérisé par $G' \approx \omega^2$ et $G'' \approx \omega$. Ce résultat indique que cette concentration en particules est inférieure à la concentration critique à partir de laquelle le système percole.

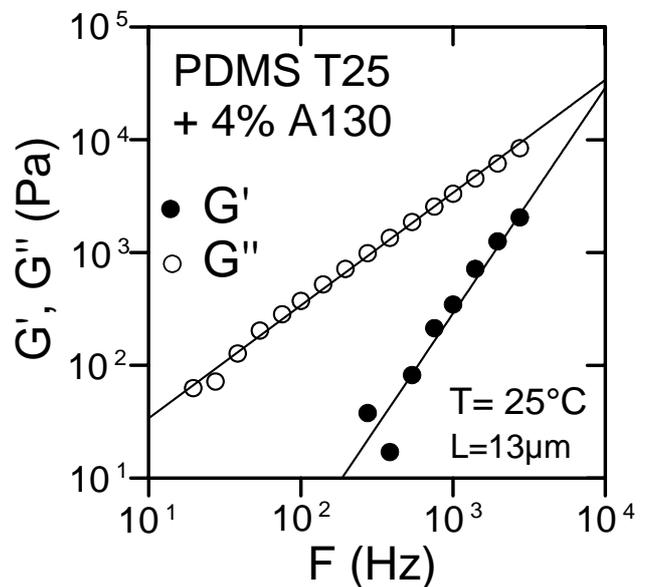


Fig.2 : Variation de la partie réelle G' et de la partie imaginaire G'' du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence pour le mélange à 4%. La suspension présente un comportement d'écoulement caractérisé par $G' = \omega^2 \eta \tau$ et $G'' = \omega \eta$ (lignes en trait plein). L'intersection de ces deux lignes donne le temps caractéristique τ de la suspension.

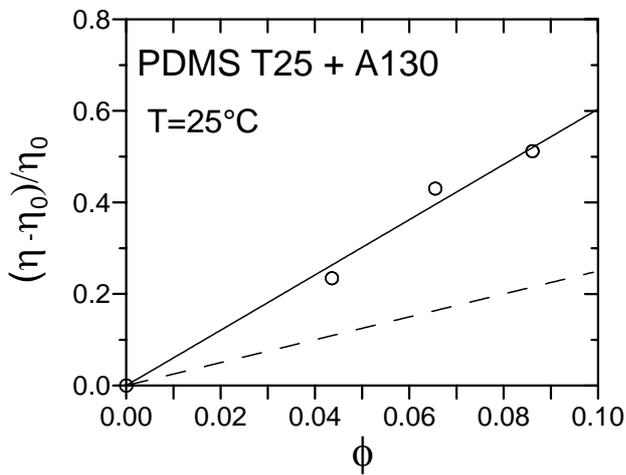


Fig.3 : Variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la fraction volumique. La ligne en trait plein représente l'ajustement des données à un comportement linéaire passant par l'origine. La ligne en trait pointillé représente la variation attendue de la viscosité intrinsèque pour une suspension diluée de sphères dures sans interaction entre elles.

Les mesures effectuées dans le PDMS « nu », c'est à dire sans particules, et dans les suspensions dont la concentration est inférieure à 4% présentent toutes un comportement d'écoulement similaire à celui observé précédemment, quelle que soit l'épaisseur de l'échantillon considérée. A partir de l'ensemble de ces mesures, on peut déduire la viscosité intrinsèque définie par $(\eta - \eta_0)/\eta_0$ où η représente la viscosité de la suspension, et η_0 celle du PDMS « nu ».

La variation de la viscosité intrinsèque en fonction de la fraction volumique ϕ est représentée sur la figure 3. On observe un accroissement linéaire de cette viscosité avec la fraction volumique. La pente de cet accroissement est plus grande (~ 6) que celle prévue (2.5) dans le cadre du modèle de Stokes-Einstein décrivant, pour un milieu dilué, la viscosité d'une suspension de sphères dures sans interaction entre elles. Ce résultat montre que cette description ne s'applique pas à ces suspensions. Une interprétation possible serait la suivante. Il existe, dans la suspension, des interactions entre le fondu et les particules de silice, qui conduisent à la formation d'amas constitués de particules et de chaînes de polymère. Ces amas, en suspension dans le fondu, auraient par suite une fraction volumique effective plus élevée que la fraction volumique des particules de silice seules. L'existence d'amas dans ces suspensions est confirmée par la formation d'un gel lorsque la concentration en particules est plus élevée, comme nous allons le voir maintenant.

La figure 4 montre la variation de la partie réelle et de la partie imaginaire du module de cisailment complexe en fonction de la fréquence pour la suspension à 6% de particules. Cette expérience a

été réalisée sur un échantillon d'une épaisseur de $42\mu\text{m}$. Le comportement observé est typique de celui d'un gel. Celui-ci est caractérisé, dans le domaine des basses fréquences, par $G' \approx \text{constant}$ et $G'' \approx \omega$, et, dans le domaine des fréquences plus élevées, par des lois de puissance données par $G' \approx G'' \approx \omega^n$, où n est l'exposant caractéristique du gel. Dans le régime des basses fréquences ($f \leq 10\text{Hz}$), le palier élastique reflète l'existence des amas qui ont percolé. Aux fréquences plus élevées ($f \geq 100\text{Hz}$), le comportement viscoélastique de G' et de G'' rend compte de la distribution de relaxation des amas dont la taille est plus petite que l'épaisseur de l'échantillon. Dans le cas présent, le régime de relaxation n'est pas suffisamment étendu dans le domaine des fréquences accessibles à l'expérience, pour permettre une détermination de l'exposant n du gel. Des mesures, effectuées à des températures plus basses, devraient permettre cette détermination.

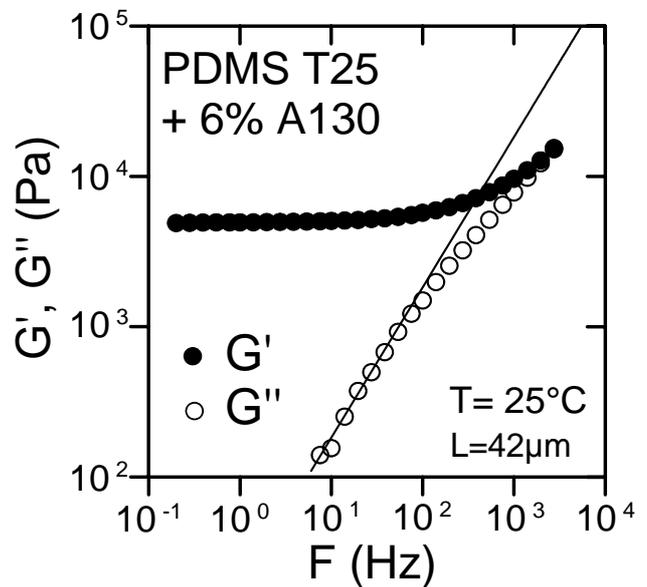


Fig.4 : Variation de la partie réelle et de la partie imaginaire du module de cisailment complexe en fonction de la fréquence pour le mélange à 6%. Le comportement observé est typique de celui d'un gel.

La comparaison des résultats obtenus pour ce mélange avec ceux obtenus pour les mélanges de concentrations plus faibles montre que, dans la gamme d'épaisseur étudiée, la concentration critique en masse à partir de laquelle le système percole se situe entre 4 et 6%.

Différentes mesures ont été effectuées pour le mélange à 6% en fonction de l'épaisseur de l'échantillon. A titre d'exemple, les résultats obtenus pour une épaisseur de $27\mu\text{m}$ sont représentés sur la figure 5. On peut observer qu'ils présentent un comportement d'ensemble similaire à celui obtenu pour une épaisseur de $42\mu\text{m}$. Ils mettent toutefois en évidence un accroissement du plateau élastique qui indique que le nombre d'amas en contact simultané avec les deux lames porte-échantillon a augmenté.

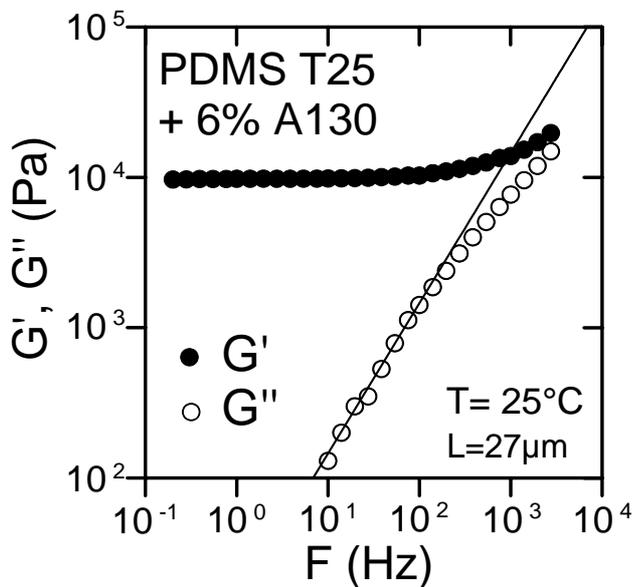


Fig.5 : Variation de la partie réelle et de la partie imaginaire du module de cisaillement complexe en fonction de la fréquence pour le mélange à 6%. Ces mesures sont obtenues pour une épaisseur d'échantillon de 27µm. La comparaison de ces mesures, avec celles obtenues pour une épaisseur de l'échantillon de 42µm (voir Fig. 4) met en évidence un accroissement du plateau élastique du gel lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue.

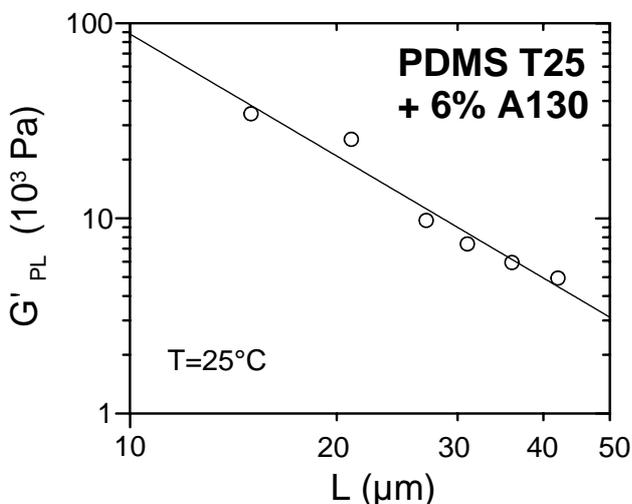


Fig.6 : Variation du plateau élastique du gel en fonction de l'épaisseur de l'échantillon pour le mélange à 6%. Ces mesures, représentées dans une échelle logarithmique, montrent que la loi de renforcement du gel est décrite par une loi de puissance (ligne en trait plein).

La variation du plateau élastique en fonction de l'épaisseur de l'échantillon est représentée sur la figure 6. Elle montre que le gel est renforcé lorsque l'épaisseur de l'échantillon diminue. Ce renforcement peut être décrit dans le domaine d'épaisseur compris entre 10 µm et 50 µm par une loi de puissance du type $G'_{PL} \approx L^{-2}$.

Le problème consiste maintenant à déterminer si cette loi est fonction de la concentration en particules et si elle est modifiée par le vieillissement du gel.

[1] Kraus, G. *Reinforcement of elastomers*, Ed., Interscience, New-York (1965).

[2] Boonstra, B. B. Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review, *Polymer*, 20, 691-704 (1979).

[3] Aranguren, M.I Mora, E. De Groot, J.V. Macosko, C.W. Effet of reinforcing fillers on the rheology of polymer melts, *J. Rheol.*, 36, 1165-1183 (1992).

[4] De Groot, J.V. Macosko, C.W. Kume, T. Hashimoto, T. Flow-induced anisotropic SALS in silica-filled PDMS liquids, *J. Colloid Interface Sci.*, 166, 404-413 (1994).

[5] Zrinyi, M. Magnetic-field-sensitive gels, *Trends in Polym. Sci*, 5, 280-285 (1997).

[6] Khan, S.A. and Zoeller, N.J. Dynamic rheological behavior of flocculated fumed silica suspensions, *J. Rheol.*, 37, 1225-1235 (1993).

[7] Aranguren, M.I Mora, J. Macosko, C.W. Saam, E. Rheological and mechanical properties of filled rubber: Silica-Silicone, *Rubber Chem. Technol.* 67, 820-833 (1994).

[8] Piau, J.M. Dorget, M. Paliernie, J.F. Pouchelon, A. Shear elasticity and yield stress of silica-silicone physical gels: Fractal approach, *J. Rheol.*, 43, 305-314 (1999).

[9] Saint-Michel, F. Pignon, F. Magnin, A. Rhéométrie et structure de dispersions de silices nanométriques dans du polyol, *Rhéologie*, 2, 31-38 (2002).

[10] Collin, D. and Martinoty, P. Dynamic Macroscopic Heterogeneities in a flexible linear polymer melt, *Physica A*, 320, 235-248 (2003).

[11] Stein, P. Assfalg, N. Finkelmann, H. Martinoty, P. Shear modulus of polydomain, mono-domain and non-mesomorphic side-chain elastomers: Influence of the nematic order. *Eur. Phys. J. E.*, 4, 255-262 (2001).

[12] Collin, D. Auernhammer, G. Gavati, O. Martinoty, P. Brand, H. Frozen-in magnetic order in uniaxial magnetic gels: preparation and physical properties, *Macromol. Rapid Commun.*, 24, 737-741 (2003).

Propriétés rhéologiques d'une phase lamellaire hautement confinée.

¹Cross Benjamin, ²Crassous Jérôme

¹ *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, Université Claude Bernard, Bat. Léon Brillouin, 45 Bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France*

² *laboratoire de Physique, Ecole Normale Supérieure de Lyon, 46 Allée d'Italie, 69364 Lyon Cedex 07, France*

Résumé : Nous reportons une étude expérimentale de la nanorhéologie d'une phase lamellaire lyotrope.

Le système étudié est un empilement de membranes composé de SDS+alcool dans un solvant aqueux, la séparation entre lamelles étant approximativement de 4nm. Un film de ce matériau d'une épaisseur de une à quelques dizaines de couches est formé en confinant le matériau entre les surfaces d'un appareil à force de surface. Les propriétés rhéologiques sont étudiées en effectuant une légère compression harmonique et en mesurant l'élasticité et la dissipation de ce film. Les comportements rhéologiques mesurés reflètent très clairement l'ordre lamellaire du matériau étudié. L'ensemble des propriétés mécaniques peut, malgré le très fort confinement du matériau, être correctement décrit en prenant simplement en compte les interactions entre membranes à travers le solvant et la mobilité finie des lignes de dislocations présentes. Il est en particulier montré qu'aux fréquences de déformation expérimentales, le solvant s'écoule entre les membranes, rendant le système lamellaire équivalent à un milieu poreux unidimensionnel. Les conséquences et les perspectives de cette étude seront discutées.

Abstract : We report here a experimental study of the rheological properties on a film of a lamellar lyotropic phase. The system studied is a membrane stack composed of SDS+alcool within water, the separation between lamellae being roughly 4nm. A film of this material of a thickness varying between one to about ten layers is formed by confining this material between the solid surfaces of a Surface Force Apparatus. The rheological properties of this film are studied by measuring the mechanical response to a with a small harmonic compression of the film. Those properties are clearly dependent of the lamellar order. Despite the very high confinement of this material, those properties may be correctly described by taking into account interactions between membranes across the solvent and the finite mobility of the dislocations lines within the material. We will show that, at the frequencies we investigate, the solvent flows between the membranes. The lamellar phase is then equivalent to a 1D nanometric porous media. The consequence of this study are briefly discussed.

Mots-clé : Phases Lamellaires, Machines à Forces de Surfaces, Cristaux Liquides, Défauts.

1. Introduction

La caractérisation des propriétés mécaniques des membranes est l'objet d'une intense recherche tant sur les moyens d'études (microscopie mécanique, optiques, ...) que sur les systèmes membranaires étudiés (membranes biologiques, systèmes tensioactif+polymères, ...). Les phases lamellaires lyotropes, qui sont constituées d'un empilement de telles membranes séparées d'une couche de solvant semblent naturellement de bons systèmes pour l'étude des propriétés mécaniques de celle-ci. Cependant, les propriétés mécaniques de ces phases mésomorphes, tant les propriétés d'équilibres que les propriétés d'écoulements des phases mésomorphes sont d'une façon très générale fortement dépendante de la présence de défauts topologiques au sein de celles-ci. La difficulté de contrôler la nature et le nombre des défauts dans ces phases rend les études de rhéologie de ces phases assez délicates à conduire et à interpréter. Nous contournons ici cette difficulté en confinant très fortement une phase lamellaire et en étudiant les propriétés rhéologiques de celle-ci.

Nous allons dans une première partie (§2) présenter le système expérimental (§2.1) et les résultats des mesures mécaniques (§2.2-2.3). Nous discuterons ensuite (§3) la structure de la phase lamellaire dans le film (§3.1) et détaillerons comme cet empilement de membranes relaxe la compression imposée (§3.2-3.5).

2. Description de l'expérience.

2.1 Dispositif expérimental.

Nous avons étudié ici les propriétés rhéologiques d'une phase lamellaire constituée de Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)/pentanol/Eau confinée entre deux surfaces de verre. Ce système tensioactif présente les avantages d'orienter les lamelles parallèlement aux surfaces solides, de pouvoir être dilué dans le solvant sans perdre l'ordre lamellaire, et enfin d'être un système tensioactif dont les constantes physiques sont relativement bien connues. La phase lamellaire est placée entre les deux surfaces solides, une sphère (ici de

rayon $R = 3,19\text{mm}$) et un plan de verre, d'un appareil à forces de surfaces développé afin de permettre une étude des propriétés dynamiques des films minces [1]. Les surfaces solides sont fixées rigidement sur des éléments de guidage qui permettent une translation des surfaces confinant le film mince.

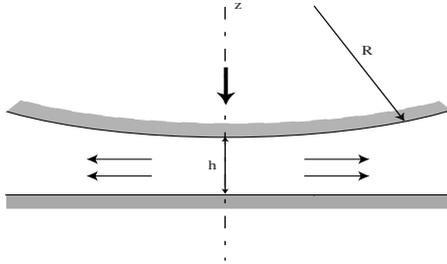


Fig.1 : Géométrie de notre dispositif expérimental : le film de phase lamellaire est confinée entre une sphère et un plan. Ce film est soumis à une compression ou dilatation qui force un écoulement radial entre les surfaces.

Le déplacement est composé d'une part d'une approche ou d'une reculée lente des surfaces (nommées avec les indices dc dans la suite), et d'autre part d'une petite modulation harmonique de l'espace entre les surfaces (indices ac). Les composantes dynamiques de la force et du déplacement

$$\begin{aligned} h_{ac}(t) &= \text{Re}(\tilde{h} \cdot e^{j\omega t}) \\ f_{ac}(t) &= \text{Re}(\tilde{f} \cdot e^{j\omega t}) \end{aligned} \quad (1)$$

sont mesurées à l'aide de détecteurs synchrones et la fonction de transfert des forces de surfaces peut être séparée en une partie réelle et imaginaire :

$$\frac{\tilde{f}}{\tilde{h}} = -a - jb \quad (2)$$

où a représente la raideur et b l'amortissement du film mince [1].

[1] Restagno F., Crassous J., Charlaix C., Cottin-Bizonne C., Monchanin M., A new surface forces apparatus for nanorheology, *Rev. Sci.Inst.*, 73, 2292-2297 (2002).

2.2 Force moyenne.

Avant de discuter les propriétés rhéologiques de ce film mince, nous allons discuter la mesure de la force moyenne. Les valeurs moyennes de la force F_{dc} et du déplacement h_{dc} sont obtenues en moyennant ces quantités sur des temps grands devant la période de l'excitation dynamique.

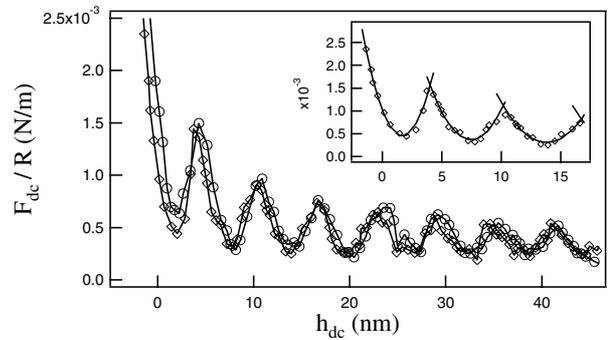


Fig.2. Mesure de la force moyenne en fonction de la distance moyenne entre les surfaces lors d'un rapprochement et d'un éloignement des surfaces. L'encart est un agrandissement du voisinage du point de contact des surfaces.

La figure 2 montre une mesure de la force moyenne en fonction de la distance moyenne entre les surfaces solides. Dans cette expérience, nous sommes partie d'une configuration initiale où les surfaces étaient largement séparées ($h \sim 1\mu\text{m}$) et ont été rapprochées jusqu'au contact entre les surfaces solides, puis séparées. La vitesse d'approche ou de reculée, l'amplitude ou la fréquence du signal dynamique n'ont pas d'influence sur cette mesure. La force montre des oscillations avec une périodicité qui reflète très clairement l'ordre lamellaire de la phase confinée.

2.3 Amortissement et dissipation.

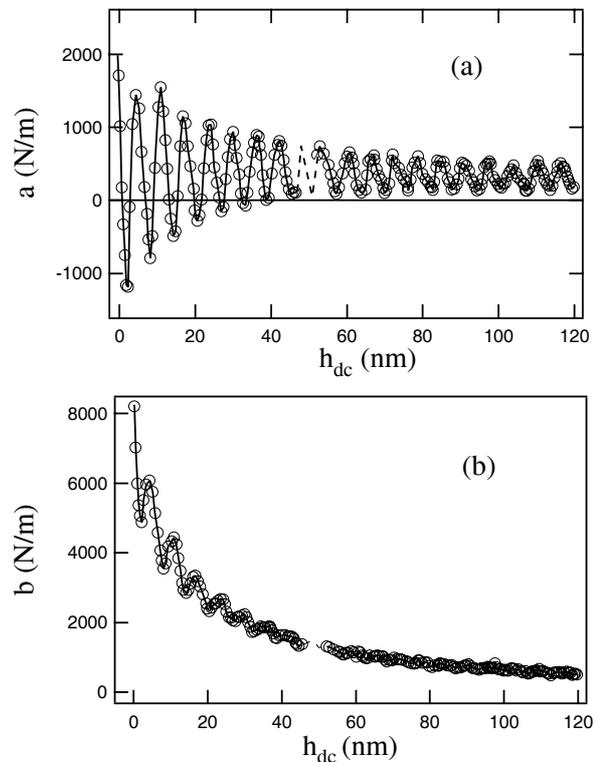


Fig.3. Mesure de la raideur (a) et de l'amortissement (b) du film mesurés en fonction de l'épaisseur de celui-ci lors d'un rapprochement des surfaces. La fréquence de l'excitation dynamique h_{ac} est 18Hz et l'amplitude $\sim 0.3\text{nm}$.

La figure 3 représente une mesure de l'évolution de la raideur et de l'amortissement définis par

l'équation (1) en fonction de la séparation entre les surfaces solides. Dans cette expérience, la fréquence d'excitation reste fixée lors du rapprochement ou du recul des surfaces solides. Nous avons vérifié expérimentalement que cette mesure ne dépend pas de l'amplitude de la modulation harmonique si celle-ci reste petite devant l'épaisseur des couches, ce qui montre la linéarité de la réponse avec l'amplitude de la modulation. Nous avons également vérifié que la vitesse à laquelle les surfaces sont approchées ou reculées n'affecte pas cette mesure.

3. Discussion.

3.1 Structuration de la phase lamellaire.

La structure d'équilibre d'une phase lamellaire entre une sphère et un plan a été précédemment décrite dans la littérature [2], et nous rappellerons ici uniquement les résultats nécessaires pour la description des propriétés rhéologiques. Dans la situation expérimentale considérée, les surfaces sont pratiquement parallèles entre elles avec des lamelles parallèles à celles-ci : il s'en suit que la courbure des couches est, en pratique, négligeable. Dans notre géométrie sphère/plan, la distance entre surfaces n'est pas constante. Il s'en suit que l'espacement entre membranes ne peut pas rester constant dans l'échantillon. Pour des dilatations ou compressions des couches petites devant leurs épaisseurs, l'énergie élastique volumique peut être exprimée comme

$$f_{el} = \frac{1}{2} \bar{B} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \quad (3)$$

où u est le déplacement des couches, et \bar{B} est un module élastique qui décrit les interactions entre membranes à travers le solvant. Il est possible de montrer que la structure d'équilibre, qui est telle que l'énergie élastique de compression totale sur tout le volume V du film $F = \int_V f_{el} \cdot d\tau$ soit minimale,

consiste en une succession de zones où les lamelles sont alternativement comprimées et dilatées. Des lamelles sont introduites régulièrement et forment des boucles de dislocation coin. La force élastique entre les surfaces peut être, dans ce modèle, facilement estimée comme [2]:

$$F_{dc} = \pi R \bar{B} \frac{(h_{dc} - n_0 d)^2}{n_0 d} \quad (4)$$

où n_0 est le nombre de lamelles présentes au centre de l'échantillon et d est le pas de la phase lamellaire. L'expression (4) est en excellent accord avec la mesure comme le montre l'encart de la figure 1. Le module élastique de compressibilité \bar{B} qui est déduit de cette mesure est trouvé en très bon accord avec l'estimation que nous pouvons avoir de celui-ci en prenant en compte les interactions

électrostatiques entre les membranes chargées à travers le solvant aqueux.

[2] Richetti P., Kékicheff P., Barois P., *J. Phys. II*, 5, 1129, (1995).

3.2 Compression de la zone centrale.

Nous allons maintenant nous intéresser à la mesure des propriétés dynamiques, en nous focalisant sur la zone centrale. Dans le cas où la fréquence de la déformation dynamique est faible devant l'inverse du temps de relaxation de la structure d'équilibre décrite au §3.1, nous nous attendons à obtenir une raideur qui est la dérivée de la force moyenne par rapport à la séparation moyenne entre les surfaces :

$$a = \left(\frac{\partial F_{dc}}{\partial h_{dc}} \right) \quad (5)$$

Afin de tester ceci, nous portons, à partir des mesures séparées de force et de raideur, les quantités $(\partial^2 F_{dc} / \partial h_{dc}^2)$ et $(\partial a / \partial h_{dc})$ pour différents nombres de membranes au centre de l'échantillon n_0 .

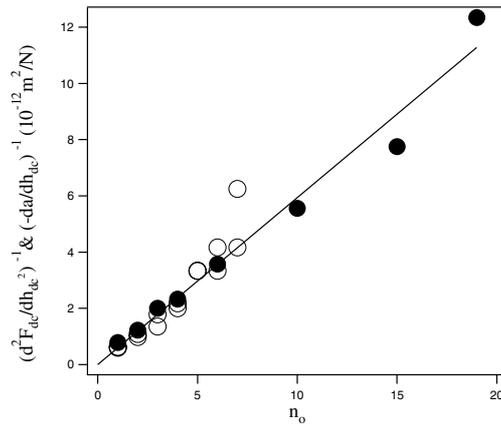


Fig. 4. Comparaison des inverses de la dérivée de la raideur (●) et de la dérivée seconde de la force (○) par rapport à la distance moyenne.

La figure 4 montre l'évolution de ces deux quantités en fonction du nombre de couches. L'accord entre les données issues de la mesure de la force statique et de la mesure de la raideur dynamique est remarquable.

3.3) Modélisation.

La densité d'énergie libre d'un système lamellaire peut être exprimé, au second ordre en déplacement des couches u et fluctuation de concentration (fraction massique) de membranes δc comme [3,4]:

$$f = \frac{1}{2} \bar{B} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \frac{1}{2\chi} \delta c^2 + C_c \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) \delta c \quad (6)$$

où B est le module de compressibilité à concentration de membranes constantes ($\delta c = 0$), χ la compressibilité osmotique à déplacement des couches constant ($u = Cste$), et C_c un coefficient de couplage entre déplacement des couches et fluctuations de concentrations.

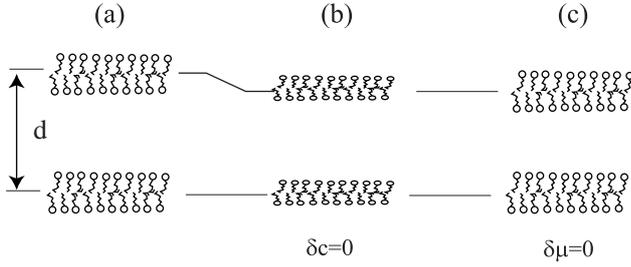


Fig. 5. Représentation schématique d'un système lamellaire libre (a), qui est contraint à concentration fixée (b) ou contraint à potentiel chimique fixé (c).

Nous pouvons distinguer à partir de cette expression deux cas limites pour la compression d'un système lamellaire (Figure 5). Si la compression est effectuée à concentration fixée, un rapprochement des membranes est alors accompagné d'une compression de celles-ci. Ce mode de déformation est alors décrit par un module de compression B . Dans le cas opposé où la concentration en membranes est libre de fluctuer, la fluctuation de potentiel chimique est nulle :

$$\delta\mu = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial f}{\partial \delta c} \right)_{(\partial u / \partial z = 0)} = \frac{\delta c}{\rho \chi} + \frac{C_c}{\rho} \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) = 0 \quad (7)$$

et ainsi

$$f = \frac{1}{2} (B - C_c^2 \chi) \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \quad (8)$$

Le coefficient $\bar{B} = B - C_c^2 \chi$ est le module de compression à potentiel chimique fixé [3]. Le mode de déformation effectivement sélectionné dépend si l'équilibre chimique a le temps de s'établir à l'échelle de temps de notre déformation.

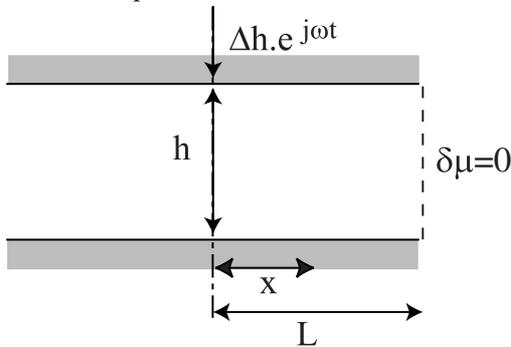


Fig. 6. Représentation schématique d'un système lamellaire en équilibre avec un réservoir de potentiel chimique.

Afin de préciser ce point, nous allons nous intéresser à la situation suivante (figure 6) : nous considérons, dans une géométrie unidimensionnelle, un système

lamellaire constitué de n_0 couches de largeur $2L$ confinées entre 2 plans, et en contact avec un réservoir de lamellaire à potentiel chimique fixé : $\delta\mu = 0$, et nous soumettons cette échantillon à une modulation d'épaisseur $\Delta h \cdot e^{j\omega t}$. Nous négligerons tout mouvement de matière perpendiculairement aux couches (diffusion normale et perméation nulle). Dans la limite hydrodynamique, la conservation de la concentration en membranes peut être décrite par une équation de diffusion :

$$\rho \frac{\partial c}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 \delta\mu}{\partial x^2} \quad (9)$$

où α est un coefficient phénoménologique reliant le flux de membrane au gradient de potentiel chimique. D'après l'expression (7) du potentiel chimique, nous avons alors :

$$\rho^2 \frac{\partial c}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(C_c \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\delta c}{\chi} \right) \quad (10)$$

avec les conditions aux limites d'un potentiel chimique fixé sur les bords $\delta\mu = 0$ en $x = \pm L$ et d'un déplacement des couches imposé $\left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) = \frac{\Delta h \cdot e^{j\omega t}}{h}$.

Dans la limite basse fréquence $\omega \ll D / L^2$ avec $D = \alpha / \chi \rho^2$, nous obtenons alors pour δc la solution approchée :

$$\delta c = \delta c(x = L) \cdot \left[1 - \frac{j\omega}{2D} (L^2 - x^2) \right] \quad (11)$$

La contrainte normale

$$\sigma_{zz} = \left(\frac{\partial f}{\partial (\partial u / \partial z)} \right) = B \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right) + C_c \delta c \quad (12)$$

peut alors être déterminée comme :

$$\sigma_{zz} = (B - \chi C_c^2) \cdot \frac{\Delta h \cdot e^{j\omega t}}{h} + j\omega \frac{\chi C_c^2}{2D} (L^2 - x^2) \cdot \frac{\Delta h \cdot e^{j\omega t}}{h} \quad (13)$$

Le premier terme de cette expression est en phase avec le déplacement des surfaces et représente la contrainte élastique. Le module de compression associé est le module $\bar{B} = B - C_c^2 \chi$ correspondant à une compression à potentiel chimique fixé. Ceci découle directement du fait que nous avons, en imposant la limite basse fréquence $\omega \ll D / L^2$, autorisé le système à relaxer la fluctuation de potentiel chimique imposé par la compression.

Le second terme de la contrainte est en phase avec la vitesse de compression, Il représente la force de friction associée au fait que, pour comprimer le système lamellaire à potentiel chimique constant, il

est nécessaire d'évacuer du solvant de l'espace entre les lamelles.

Ce modèle simple, basée sur des considérations extrêmement générales, prédit pour des fréquences de sollicitations suffisamment faibles, l'équilibre chimique s'établit imposant une évacuation du solvant lors de la compression.

[3] Nallet F., Roux D., Prost J., Hydrodynamics of lyotropic smectics : a dynamic light scattering study of dilute lamellar phases, *J. Phys. France*, 50, 3147-3165, (1989).

[4] Brochard F., de Gennes P.G., Hydrodynamic of fluid lamellar phases of lipid/water, *Pramana Supp.*, 1, 1-21, (1975).

3.4) Comparaison avec l'expérience.

Afin de comparer quantitativement les prédictions du modèle précédant avec l'expérience, nous devons estimer dans un premier temps le coefficient de diffusion. De Gennes [4] a proposé pour estimer le coefficient phénoménologique α un modèle où le solvant est considéré un fluide newtonien de viscosité η , qui s'écoule entre les membranes distante de d en suivant une loi de Poiseuille. Il est alors facile de montrer que le coefficient de diffusion est alors :

$$D = \chi C_c^2 \frac{d^2}{12\eta} \quad (14)$$

et le terme dissipatif de l'expression (13) représente simplement la chute de pression visqueuse dans les interstices entre les membranes. L'écoulement dans la zone centrale peut être schématiquement représenté ainsi :

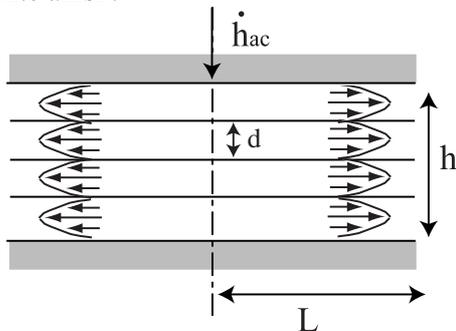


Fig. 7. Représentation schématique de l'écoulement de solvant à travers les « canaux » formés par les membranes.

Dans cette image nous pouvons représenter la Le module élastique \bar{B} est directement mesuré par la mesure quasi-statique $\bar{B} = (5,5 \pm 0,5) \cdot 10^5 \text{ J} / \text{m}^3$. Le module élastique B peut être estimé comme le rapport d'une énergie typique ε sur le volume v d'une molécule de tensioactif, soit $B \approx 10^8 \text{ J} / \text{m}^3$. Avec $d = 4 \text{ nm}$ et $\eta = 0,87 \text{ cp}$ nous pouvons alors estimer $D \approx 10^{-7} \text{ m}^2 / \text{s}$. Cette valeur est en accord avec notre mesure. En effet, nous observons cette compression à potentiel chimique

fixé pour toute les fréquences expérimentalement accessibles soit $f = 110 \text{ Hz}$ au maximum. La taille de la zone centrale est fixé par la première boucle de dislocation, soit $L \approx 10 \mu\text{m}$. Ceci impose que le coefficient de diffusion soit $D \gg 5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 / \text{s}$. Cette borne expérimentale pour le coefficient de diffusion est en accord avec l'estimation du coefficient que nous avons pu faire. A notre connaissance, seule une mesure de ce coefficient de diffusion D est reporté dans la littérature [5]. Celle-ci concernait un système aqueux de phospholipide, et le coefficient de diffusion était mesuré en observant la relaxation par diffusion de la lumière la relaxation de concentration de phospholipide. Il est à remarquer, que les résultats de cette expérience sont en désaccord avec l'expression (14), les auteurs attribuant ce désaccord à une couche importante d'eau liée aux membranes phospholipidique, et ne participant ainsi pas à l'écoulement. Nous n'observons pas dans notre système un tel désaccord.

[5] Chan W., Pershan P.S., Forced Rayleigh Scattering from Lipid-Water Smectic Phases, *Phys. Rev. Lett.*, 39, 1368-1371 (1977).

3.5) Zones périphériques.

Nous nous sommes intéressé dans les §3.2-3.4 uniquement à l'équilibrage de la zone centrale. Lors d'une compression, des mouvements de matière doivent s'opérer dans l'ensemble du volume confiné, avec en particulier un mouvement de montée des boucles de dislocations présentes. Nous avons développé [6] afin de prendre en compte cet effet, un modèle prenant en compte la mobilité finie des lignes de dislocations qui rend correctement compte des données expérimentales.

[6] Cross B., Crassous J., Rheological properties of a highly confined film of lyotropic lamellar phase, *Eur. Phys. Jour. E*, 14, 249-257 (2004).

Conclusion.

Nous avons mesuré les propriétés d'écoulement d'une phase lamellaire d'une épaisseur de quelques couches lors d'une compression de celles-ci. Il apparaît nettement que, aux fréquences de déformation accessibles dans notre dispositif expérimental, le système les membranes ne sont pas déformées, et que le seul le solvant est expulsé de l'espace entre les membranes. Ce comportement peut être correctement décrit par un modèle où le solvant est un fluide newtonien qui s'écoule entre les membranes distante de quelques nanomètres.

Mécanismes microscopiques et mésoscopique du séchage de solution polymères.

Yahya Rharbi

Laboratoire de Rhéologie, 1301 rue de la piscine 38041 GRENOBLE

Résumé : Un bon nombre de technologies de pointe font appel aux techniques de déposition de films fins de polymère sur substrat: impression, lithographie, revêtement, nanotechnologie. Parmi les diverses techniques de déposition des films, la méthode de séchage des solutions de polymère/solvant est la plus fréquemment exploitée. Ce travail consiste à comprendre les mécanismes microscopiques et mésoscopiques qui gèrent les processus d'évaporation et leur influence sur les propriétés des films.

mots-clefs : séchage, polymère, films

Propriétés mécaniques d'élastomères cristaux liquides mono-domaines à chaînes latérales

Rogez D.⁽¹⁾, Francius G.⁽¹⁾, Finkelmann H.⁽²⁾, et Martinoty P.⁽¹⁾

(1) *Laboratoire de Dynamique des Fluides Complexes, UMR n°7506 Université Louis Pasteur, 4, rue Blaise Pascal 67070 STRASBOURG Cedex.*

(2) *Institut für Makromolekulare Chemie, Stephan-Meier-Str.31, 79104 FREIBURG, F.R. Germany.*

Résumé : Nous présentons une étude du module de cisaillement complexe d'un élastomère cristal liquide mono-domaine à chaînes latérales, réalisée à l'aide d'un piezo-rhéomètre. Nous montrons que le concept d'élasticité molle ne s'applique pas à ces matériaux et qu'il n'y a pas de séparation entre les échelles de temps du réseau et du directeur.

Abstract : We study the complex shear modulus of a mono-domain side chain liquid crystalline elastomer using a piezo-rheometer. We show that soft elasticity concept does not apply to these materials and that there is no separation of time scales between the network and the director.

Mots-clé : Elastomères, actionneurs mécaniques, nanotechnologie, rhéologie de films, anisotropie mécanique.

1. Introduction et motivation

Les élastomères cristaux liquides ont suscité un intérêt croissant ces dernières années, parce qu'ils constituent une nouvelle classe de matériaux combinant les propriétés élastiques des élastomères conventionnels et les propriétés d'orientation des cristaux liquides. Ils sont obtenus en reliant chimiquement des chaînes de polymères cristaux liquides au moyen d'agents de réticulation. Les groupes mésogènes peuvent être désorientés ou orientés macroscopiquement dans la phase cristal liquide et former des élastomères poly-domaines ou mono-domaines. Ces derniers ont la propriété remarquable de changer de forme, par effet thermique, à la transition nématique-isotrope. Cette propriété confère à ces matériaux des possibilités d'applications intéressantes dans le domaine des actionneurs mécaniques.

La réponse élastique de ces matériaux a été étudiée théoriquement, en premier par de Gennes [1]. Le point essentiel de cette description a été d'introduire dans l'énergie libre des termes couplant les rotations du directeur au réseau permanent et à la déformation appliquée. A partir de cette énergie libre, de Gennes a calculé les modules de cisaillement G'_{\perp} et G'_{\parallel} correspondant à un cisaillement respectivement perpendiculaire et parallèle au directeur. Il prédit un comportement conventionnel pour G'_{\perp} par suite de l'absence de couplage entre le directeur et le cisaillement, et une diminution de G'_{\parallel} associée à ce couplage. G'_{\perp} et G'_{\parallel} sont donnés par :

$$G'_{\perp} = C_{11} - C_{12}$$

$$G'_{\parallel} = 2(C_{44} - D_2^2 / 4D_1)$$

où C_{11} , C_{12} et C_{44} sont des constantes élastiques, et D_1 et D_2 des constantes de couplage associées aux rotations relatives du directeur par rapport au réseau (D_1), et à la déformation appliquée (D_2). Le couplage entre le directeur et le cisaillement a donc pour effet de renormaliser C_{44} et de diminuer G'_{\parallel} , car D_1 est positif.

Par la suite, le concept d'élasticité molle, introduit par Lubensky et Golubovic [2] pour définir la capacité de certains matériaux à changer de forme sans coût d'énergie, a été appliqué aux élastomères cristaux liquides par Olmsted [3], et Warner, Bladon et Terentjev [4]. Ce concept s'applique à des élastomères uniaxes formés spontanément en phase isotrope, en l'absence de tout champ d'orientation. Dans ce cas, l'une des constantes élastiques s'annule, alors que cette même constante élastique est non nulle dans la théorie de de Gennes. Plus précisément la condition d'élasticité molle s'écrit :

$$\tilde{C}_{44} = C_{44} - D_2^2 / 4D_1 = 0$$

ce qui a pour conséquence d'annuler G'_{\parallel} . Dans le cas de matériaux non idéaux, Terentjev et Warner [5] ont introduit le concept d'élasticité semi molle, pour laquelle $\tilde{C}_{44} \neq 0$ mais petit.

Les théories précédentes sont statiques. Pour décrire les propriétés dynamiques, Terentjev et Warner [5,6] ont développé une théorie viscoélastique. Cette théorie associe l'élasticité linéaire d'un réseau dans sa limite hydrodynamique et une relaxation

indépendante du directeur. Elle est fondée sur le fait que le temps de relaxation du directeur est beaucoup plus grand que les temps de relaxation du réseau qui sont supposés être ceux d'un élastomère classique ($\tau \sim 10^{-6}$ s). Ces hypothèses conduisent aux comportements suivants :

- dans le cas où le cisaillement est perpendiculaire au directeur, le module de cisaillement présente le comportement conventionnel d'un élastomère (G'_{\perp} indépendant de la fréquence),

- dans le cas où le cisaillement est parallèle au directeur, le module de cisaillement présente un effet de relaxation associé à la relaxation du directeur. Cet effet est caractérisé par l'apparition simultanée d'un second plateau à basse fréquence pour G'_{\parallel} , et par un pic pour G''_{\parallel} . Dans la limite hydrodynamique, cette théorie se confond avec le modèle statique de de Gennes. La mesure de G' en fonction de la fréquence constitue donc un moyen direct pour tester d'une part, la séparation des échelles de temps et d'autre part, le concept d'élasticité molle.

Le but de notre étude est précisément de tester si le concept d'élasticité molle peut rendre compte du comportement mécanique de ces matériaux et s'il existe une séparation des échelles de temps entre la relaxation du directeur et celle du réseau. Ce travail fait suite à celui publié dans [7].

2. Partie expérimentale

2.1 Echantillons étudiés

Les élastomères nématiques mono-domaine étudiés ont été synthétisés à l'Institut für Makromolekulare Chemie, Freiburg, en utilisant la méthode décrite dans [8]. Nous avons étudié un échantillon réticulé à 10%, composé de 90% de mésogènes ($x=0.9$) et de 10% de liens ($y=0.1$), dont la structure est représentée sur la figure 1. Pour orienter macroscopiquement les mésogènes, l'élastomère a été suspendu sous atmosphère saturée en toluène et étiré par ajouts successifs de poids à l'une de ses extrémités. L'orientation des mésogènes est figée par la réaction de réticulation qui continue à se dérouler. L'élastomère obtenu après séchage se présente sous forme d'un film transparent, avec une orientation planaire unidirectionnelle des mésogènes. L'échantillon a été caractérisé par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et par diffraction des rayons X. La température de transition nématique-isotrope de l'échantillon ($T_{NI} = 73.1$ °C) résulte de l'extrapolation, à vitesse d'excursion thermique nulle, des courbes de montée et de descente en température.

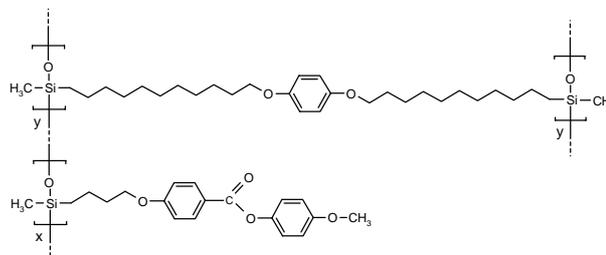


Fig.1 : Structure chimique de l'élastomère nématique.

2.2 Technique expérimentale

Le module complexe de cisaillement a été mesuré en fonction de la fréquence et de la température au moyen d'un piézo-rhéomètre décrit précédemment [9]. Le principe de mesure du dispositif consiste à appliquer à l'échantillon des déformations ε de très faible amplitude ($\leq 10^{-4}$) au moyen d'une céramique piézoélectrique vibrant en mode de cisaillement et à mesurer la contrainte σ transmise à travers l'échantillon au moyen d'une deuxième céramique. Le module complexe de cisaillement G de l'échantillon est donné par le rapport déformation-contrainte $G = \sigma/\varepsilon$. En pratique, l'échantillon est placé entre deux lames de verre, chacune d'elles étant collée sur une des céramiques. A cause de l'orientation planaire du directeur dans le plan du film, il est possible de réaliser des expériences en appliquant le cisaillement parallèlement ou perpendiculairement au directeur et de déterminer G'_{\parallel} et G'_{\perp} . L'épaisseur de l'échantillon est de ~ 260 μm et sa surface de ~ 0.5 cm^2 . Il a été placé dans la cellule à $T \sim 30^\circ\text{C}$ et les mesures effectuées, par pas de 0.5°C , à température croissante jusqu'à 120°C . Notons enfin que la réponse de l'échantillon devient non linéaire, lorsque la déformation appliquée est supérieure à quelques 10^{-4} , ce qui montre la difficulté de réaliser des expériences en régime linéaire sur ces matériaux, au moyen d'un rhéomètre classique.

3. Résultats et discussion

3.1 Comportement du module de cisaillement G' en fonction de la température.

La figure 2 présente le comportement de G' en fonction de la température, à la fréquence de 1 Hz, lorsque le cisaillement est appliqué perpendiculairement, respectivement parallèlement au directeur.

On peut observer que G'_{\perp} ne présente aucune anomalie en passant de la phase isotrope à la phase nématique. Par contre, G'_{\parallel} présente une diminution marquée au voisinage de la transition, ce qui

démontre qu'il y a un couplage entre le directeur et le cisaillement comme le prévoit la théorie de de Gennes. Cette différence de comportement conduit à une anisotropie mécanique. Pour les températures inférieures à 60°C, l'augmentation de G' dans les deux géométries est due à l'influence de la transition vitreuse. Les données obtenues pour $T > 65$ °C correspondent au régime hydrodynamique.

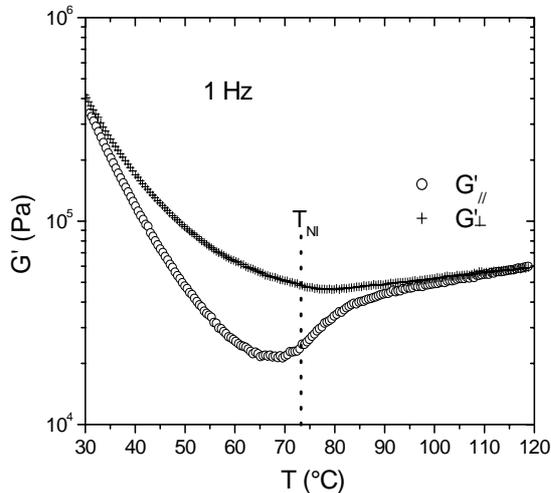


Fig.2 : Comportement de G' en fonction de la température, à la fréquence de 1 Hz, dans le cas d'un cisaillement appliqué parallèlement, respectivement perpendiculairement au directeur.

L'examen de la figure 2 permet de faire deux observations essentielles:

- le rapport maximal d'anisotropie $G'_{\perp}/G'_{\parallel}$ dans le régime hydrodynamique est de ~ 3 . Ce rapport est loin des valeurs élevées attendues pour un comportement d'élasticité molle ou semi molle.
- une anisotropie mécanique persiste à des températures bien supérieures à T_{NI} . Elle montre clairement que l'échantillon se trouve au-dessus du point critique mécanique prédit par de Gennes [10], qui résulte de la contrainte appliquée à l'échantillon lors de la synthèse pour orienter macroscopiquement les mésogènes. Le fait que l'anisotropie s'étende sur environ 30 °C dans la phase haute température indique que l'échantillon est dans un état "supercritique" et qu'il n'y a plus de transition de phase au sens thermodynamique. Le concept d'élasticité molle ne peut donc s'appliquer, ce qui explique pourquoi le rapport $G'_{\perp}/G'_{\parallel}$ est si faible.

Notons qu'un comportement similaire à celui de la figure 2 a été reporté dans [6, 11 et 12] et interprété comme étant une manifestation du concept d'élasticité molle.

3.2 Comportement du module de cisaillement en fonction de la fréquence.

Nous abordons maintenant le problème de la possible séparation des échelles de temps entre la relaxation du directeur et celle du réseau, en discutant les résultats obtenus en fonction de la fréquence.

La figure 3 montre les résultats obtenus à $T=65$ °C, lorsque le cisaillement est parallèle au directeur. Cette température est celle pour laquelle l'anisotropie est maximale dans le régime hydrodynamique.

On observe que la réponse mécanique de l'échantillon présente deux composantes : l'une correspond au comportement du réseau dans le régime hydrodynamique ($G' = G_0 + i\omega\eta$), alors que l'autre, qui apparaît aux fréquences >10 Hz, est de nature viscoélastique. G' et G'' suivent dans ce cas

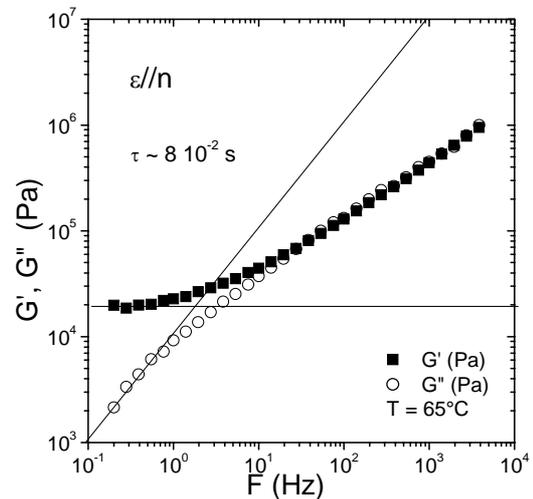


Fig.3: Comportement de G'_{\parallel} et de G''_{\parallel} en fonction de la fréquence dans la phase nématique.

une loi de puissance de type Rouse ($G' \sim G'' \sim \omega^{0.5}$). Le temps caractéristique du mode le plus lent du réseau est donné par l'intersection des courbes de G' et de G'' associées au régime hydrodynamique. Le temps de relaxation ainsi déterminé est de $\sim 8 \cdot 10^{-2}$ s.

Ce résultat montre clairement que le temps de relaxation le plus long du réseau est beaucoup plus long que le temps le plus long des modes de Rouse pour un élastomère conventionnel ($\tau_{Rouse} \sim 10^{-6}$ s). Cette différence de comportement entre un élastomère classique et un élastomère nématique peut s'expliquer par le fait que dans ce dernier les monomères portent des groupes mésogènes volumineux. Il y a donc une augmentation considérable des temps de relaxation des modes de

Rouse, sans modification significative de l'exposant de la loi de puissance.

Des expériences de diffusion de lumière [13], effectuées sur un élastomère similaire, ont permis de montrer que le temps de relaxation du directeur, est du même ordre de grandeur que le temps du réseau. Ces deux valeurs comparables montrent qu'il n'y a pas de séparation des échelles de temps entre la relaxation du directeur et la relaxation du réseau. Le fait que les mésogènes soient attachés au réseau permet également d'expliquer pourquoi la relaxation du directeur est couplée aux modes du réseau et ne peut donc pas être visible indépendamment sur le comportement de G' et de G'' en fonction de la fréquence.

4. Conclusions

Les expériences effectuées en fonction de la température ont montré que notre échantillon présente une faible anisotropie mécanique dans la limite hydrodynamique, avec un rapport $G'_{\perp}/G'_{\parallel}$ de l'ordre de 3, beaucoup plus faible que celui attendu dans le cas de l'élasticité molle ou semi molle. La présence d'une anisotropie mécanique aux températures $> T_{NI}$ démontre que l'échantillon est au-dessus du point critique mécanique, ce qui montre que le concept d'élasticité molle ou semi-molle ne peut s'appliquer. L'anisotropie peut par contre s'expliquer simplement par la théorie de de Gennes, qui prévoit une diminution de G'_{\parallel} associée au couplage entre le directeur et le cisaillement dans la géométrie parallèle.

Les expériences réalisées en fonction de la fréquence ont permis l'observation d'un seul temps caractéristique, le temps de relaxation le plus long du réseau ($\sim 10^{-1}$ s), qui est considérablement plus grand que celui supposé dans la théorie de Terentjev et Warner ($\sim 10^{-6}$ s). Comme le temps de relaxation du directeur, déterminé par diffusion de lumière, est du même ordre de grandeur que le temps le plus long du réseau, il est clair qu'il n'y a pas de séparation des échelles de temps entre le directeur et le réseau.

[1] de Gennes, P.G., Weak Nematic Gels. *Liquid Crystals of One- and Two-Dimensional Order*, W. Helfrich and G. Heppke, Eds., Springer, Berlin, 231-235 (1980).

[2] Golubovic, L. and Lubensky, T.C., Nonlinear elasticity of amorphous solids. *Phys. Rev. Lett.*, 63,1082-1085 (1989).

[3] Olmsted, P., Rotational invariance and goldstone modes in nematic elastomers and gels. *J. Phys. II France*, 4, 2215-2230 (1994).

[4] Warner, M. Bladon, P. and Terentjev, E.M., "Soft elasticity" deformation without resistance in liquid crystal elastomers. *J. Phys. II France*, 4, 93-102 (1994).

[5] Terentjev, E.M. and Warner, M., Linear hydrodynamics and viscoelasticity of nematic elastomers. *Eur. Phys. J. E*, 4, 343-353 (2001)

[6] Clarke, S.M. Tajbakhsh, A.R. Terentjev, E.M. and Warner, M., Anomalous viscoelastic response of nematic elastomers. *Phys. Rev. Lett.*, 86, 4044-4047 (2001).

[7] Martinoty, P. Stein, P. Finkelmann, H. Pleiner, H. and Brand H.R., Mechanical properties of mono-domain side chain nematic elastomers. *Eur. Phys. J. E*, (2004), à paraître.

[8] Küpfer, J. and Finkelmann, H., Nematic elastomers: effect of the spacelength on the mechanical coupling between network anisotropy and nematic order. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 12, 717-726 (1991).

[9] Stein, P. Assfalg, N. Finkelmann, H. and Martinoty, P., Shear modulus of polydomain, monodomain and non-mesomorphic side chain elastomers: influence of the nematic order. *Eur. Phys. J. E*, 4, 255-262 (2001).

[10] de Gennes, P.G., Réflexions sur un type de polymères nématiques. *Comptes Rend. Acad. Sci. Paris B*, 281, 101-103 (1975).

[11] Hotta, A. and Terentjev, E.M., Dynamic soft elasticity in monodomain nematic elastomers. *Eur. Phys. J. E*, 10, 291-301 (2003).

[12] Clarke, S.M. Hotta, A. Tajbakhsh, A.R. and Terentjev, E.M., Effect of cross-linker geometry on dynamic mechanical properties of nematic elastomers. *Phys. Rev. E.*, 65, 021804 (2002).

[13] Schönstein, M. Stille, W. Strobl, G., Effect of the network on the director fluctuations in a nematic side group elastomer analysed by static and dynamic light scattering. *Eur. Phys. J. E*, 5, 511-517 (2001).

Origine de l' élasticité des émulsions stabilisées par des particules solides

Arditty S., Giermanska-Kahn J., *Leal-Calderon F., Schmitt V.

*Centre de Recherche Paul Pascal, Avenue du Dr A Schweitzer 33600 PESSAC * Laboratoire des Milieux Dispersés Alimentaires, ISTAB Avenue des Facultés 33405 TALENCE Cedex*

Résumé : Des émulsions monodisperses d'huile de silicone dans l'eau, stabilisées uniquement par des particules de silice rendues partiellement hydrophobes sont obtenues par coalescence limitée dans une large gamme de taille (1 μ m à 1cm de diamètre). Elles présentent une élasticité en volume exceptionnelle comparée à celle des émulsions classiques stabilisées par des tensioactifs. Pour les émulsions stabilisées par des particules, le module élastique G' n'est pas gouverné par la tension interfaciale mais par l'élasticité de surface qui résulte d'une forte adhésion entre les particules adsorbées à l'interface eau-huile. Nous discutons du rôle de l'élasticité de la couche solide recouvrant les gouttes sur l'élasticité hors du commun des matériaux obtenus.

Abstract : Monodisperse silicone-in-water emulsions stabilized solely by partially hydrophobized silica particles are produced in a large range of diameters (1 μ m to 1cm) by exploiting the phenomenon of limited coalescence. Once stabilized, such emulsions exhibit exceptionally high bulk elasticity compared to classical surfactant-stabilized emulsions. For solid-stabilized emulsions, the elastic storage modulus G' is not controlled by interfacial tension but by the interfacial elasticity resulting from the strong adhesion between the solid particles adsorbed at the oil-water interface. We discuss the role of the interfacial elasticity on the outstanding bulk elasticity of these materials.

Mots-clé : Emulsions, rhéologie, élasticité de surface, élasticité de volume, émulsions de Pickering

1. Introduction

Les émulsions sont des dispersions de deux fluides non miscibles sous forme de gouttes, en présence d'un agent amphiphile. Les émulsions sont très répandues et utilisées dans des domaines variés allant de la cosmétique aux revêtements routiers. Pour des raisons de protection de l'environnement, on recherche à éliminer les tensioactifs de synthèse. Or Pickering et Ramsden [1,2] ont montré qu'il était possible de stabiliser des émulsions par des particules solides en absence de tensioactif (émulsions dites de Pickering). Ces émulsions sont originales par leur procédé de fabrication, leur mécanisme de destruction et leurs propriétés mécaniques. Leurs spécificités sont liées à la nature solide de l'interface eau-huile, résultant d'interactions attractives entre particules à l'interface. Le but de cette étude est donc de faire le lien entre l'élasticité de volume et la rigidité interfaciale d'émulsions d'huile de silicone dans l'eau stabilisées uniquement par des particules solides rendues partiellement hydrophobes. Des émulsions monodisperses sont produites dans une large gamme de taille (de 1 μ m à 1cm de diamètre) par le procédé de coalescence limitée [3-5]. Ces émulsions présentent une élasticité de volume exceptionnelle. Leur module élastique G' et leur pression osmotique

Π ont été mesurés en fonction de la fraction volumique d'huile ϕ en-dessous et au-dessus de la fraction volumique d'empilement aléatoire compact ($\phi_c=0,64$). Comme pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs, ces deux grandeurs sont voisines et suivent le même comportement avec ϕ . Les valeurs expérimentales de G' et Π , normalisées par la demi pression de Laplace des gouttes non déformées, sont comparées à celles des émulsions classiques. Contrairement à ces dernières, pour les émulsions stabilisées par des particules solides, G' et Π ne sont pas gouvernés par la tension interfaciale entre les deux fluides mais par la rigidité de l'interface qui résulte d'une forte adhésion entre les particules solides adsorbées à l'interface eau-huile.

2. Fabrication des émulsions par coalescence limitée

Les émulsions de Pickering sont obtenues à l'aide d'un homogénéisateur haute pression, à partir d'un mélange grossier eau-huile de silicone en présence de particules de silice. Les particules de silice de 25nm de diamètre, initialement hydrophiles, sont rendues "amphiphiles" par greffage de n-octyltriéthoxysilane avec une densité moyenne de 5molécules/nm². Les particules modifiées se

présentent sous la forme d'agrégats de l'ordre de 500nm dans la solution aqueuse. Lors de l'émulsification, les particules s'ancrent de manière irréversible à l'interface eau-huile. Si l'agitation appliquée permet de créer plus d'interface que les particules solides ne peuvent en stabiliser, les gouttes sont insuffisamment protégées. A l'arrêt de l'agitation, les gouttes coalescent et la quantité d'interface diminue. Le procédé de coalescence s'arrête lorsque la quantité d'interface dans l'émulsion est égale à celle que les particules peuvent stabiliser. L'émulsion obtenue résulte d'un processus dit de coalescence limitée. Dans ce cas, le diamètre moyen D des gouttes est fixé par la quantité de particules initialement présentes. Il est donné par : $D = \frac{6V_d}{m_p s_f}$ où V_d est le volume de phase

dispersée, m_p la masse de particules, et s_f est la surface spécifique des gouttes c'est-à-dire la surface de gouttes pouvant être stabilisée par un gramme de particules. Cette relation est mise en évidence sur la figure 1 où on a reporté l'inverse du diamètre moyen en fonction de la quantité de particules initialement introduites. On déduit, de la pente de la droite, qu'un gramme de particules peut stabiliser 24m^2 d'interface. Cette valeur peut être comparée à la surface spécifique calculée à partir du diamètre des particules d_p . La comparaison de ces deux valeurs donnent des compacités de couche de particules de l'ordre de 0,8. Les particules forment donc une monocouche dense à l'interface eau-huile.

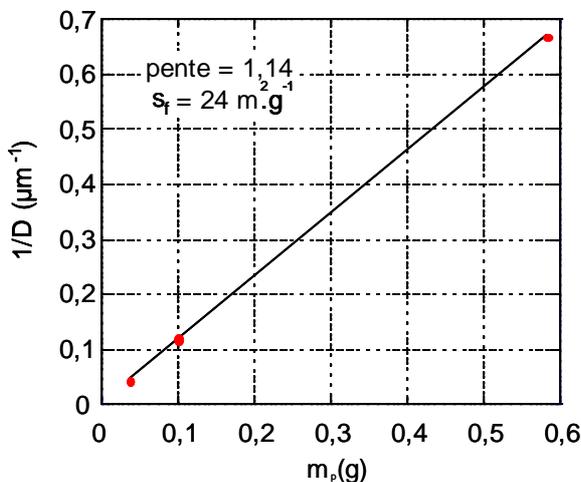


Fig.1 : Evolution de l'inverse du diamètre des gouttes obtenues en fonction de la masse de particules

Les émulsions de Pickering obtenues par coalescence limitée ont des distributions de taille remarquablement resserrées (figures 2a et 2b). Cette propriété peut se comprendre par le fait que les gouttes les plus grosses sont celles qui résultent d'un plus grand nombre d'événements de coalescence et sont alors mieux couvertes. Les petites gouttes, moins bien protégées, continuent à subir de la coalescence.

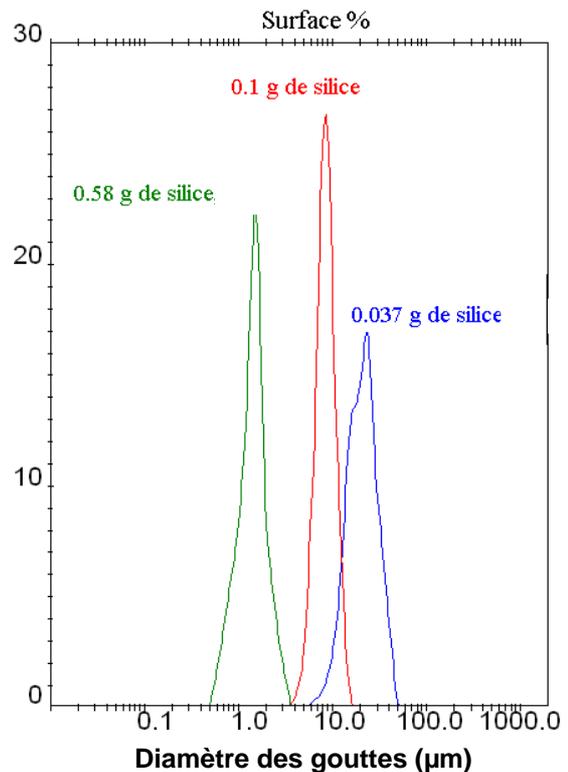


Fig.2a : Distribution de taille des émulsions correspondant à la Fig. 1



Fig.2b : photographie microscopique de l'émulsion de 8,6µm de diamètre

En exploitant le processus de coalescence limitée il est possible de fabriquer divers matériaux [5]: des émulsions directes (gouttes d'huile dans l'eau), inverses (gouttes d'eau dans l'huile), multiples (gouttelettes d'eau dispersées dans l'huile, elles mêmes dispersées sous forme de gouttes dans l'eau)...Des émulsions calibrées de diamètre allant du µm au cm peuvent être obtenues à des fractions volumiques comprises entre 0,01 et 0,95.

3. Rigidité des interfaces

3.1 Mise en évidence de la rigidité des films

Lorsque l'on fait sécher une émulsion stabilisée par des tensioactifs, l'eau et l'huile se séparent entièrement et l'eau est évaporée. L'émulsion a complètement perdu sa structure. Lorsque l'on fait la même expérience sur une émulsion de Pickering, on obtient un matériau ayant l'aspect d'une pommade déshydratée, l'émulsion a gardé toute sa cohésion.

Lorsque l'on force des événements de coalescence entre gouttes stabilisées par des particules solides, la forme ne relaxe pas vers une sphère. Ces observations mettent en évidence le caractère solide de l'interface eau-huile.

3.2 Pression osmotique et comportement rhéologique de l'interface

A cause de la différence de densité entre les phases continue et dispersée d'une émulsion, la pesanteur ou l'accélération centrifuge tendent à concentrer les gouttes au sommet ou au fond du récipient, il y a alors équilibre entre la pression osmotique et la pesanteur. La pression osmotique représente l'énergie à fournir pour étirer les gouttes par réduction du volume total à volume dispersé constant. Ainsi par mesure de l'extrait sec du sédiment ou de la crème, il est possible d'établir expérimentalement l'équation d'état $\Pi(\phi)$. Par définition, la pression osmotique d'une émulsion concentrée est la dérivée de l'énergie libre totale des gouttes F par rapport au volume total V , à volume de phase dispersée V_0 constant :

$$\Pi = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{V_0} = - \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{V_0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{V_0} \quad (1)$$

où S est la surface des gouttes déformées. Le deuxième terme est purement géométrique et peut s'estimer de la façon suivante :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{V_0} = -1.7\phi^2(\phi - \phi_c)/R, \quad R \text{ étant le rayon des gouttes non déformées [6].}$$

Le premier terme $\sigma(\phi) = \left(\frac{\partial F}{\partial S} \right)_{V_0}$ est un module dilatationnel qui dépend du comportement mécanique de la surface. Dans le cas classique d'une surface fluide composée de molécules tensioactives, $\sigma(\phi)$ se réduit à une constante : la tension interfaciale γ . Dans le cas des émulsions de Pickering, à partir de l'équation d'état expérimentale $\Pi(\phi)$ nous pouvons tracer $\sigma(\phi)$ (figure 3).

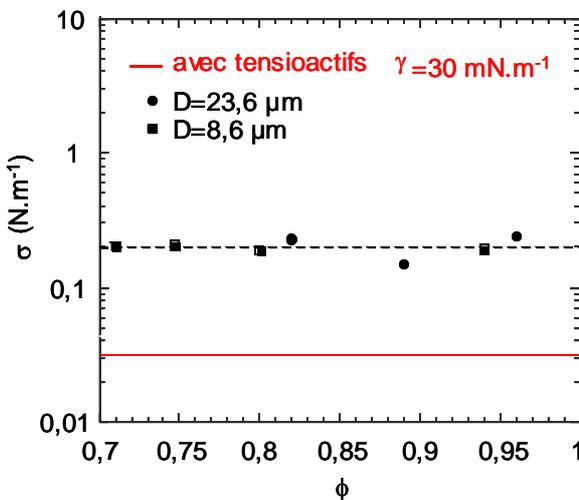


Fig.3 : Contrainte de surface σ en fonction de ϕ

Au-dessus de l'empilement aléatoire compact, comme pour les émulsions stabilisées par des tensioactifs, σ est une constante par rapport à ϕ . La valeur expérimentale déduite 0,2 N/m n'est pas compatible avec une tension interfaciale. La fraction volumique fixe la déformation de la surface ε :

$$\varepsilon = \frac{S(\phi) - S_0}{S_0} = \frac{1.7}{6}(\phi - \phi_c)^2. \quad \text{Nous proposons}$$

d'analyser le comportement rhéologique de l'interface, c'est-à-dire de déterminer la relation qui existe entre l'état de contrainte σ et la déformation ε . Pour cela, nous comparons les données expérimentales avec différents modèles simples (figure 4)

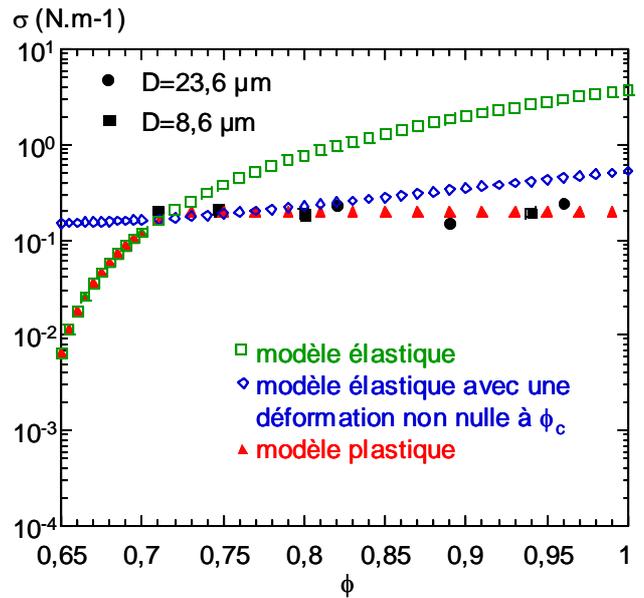


Fig.4 : Comparaison des valeurs expérimentales avec des modèles simples

- modèle purement élastique : la contrainte est proportionnelle à la déformation. La figure 4 montre qu'une description de l'interface en terme d'une surface élastique n'est pas satisfaisante.
- à cause du caractère floculé des émulsions, on peut imaginer un comportement élastique avec une déformation non nulle à ϕ_c . Cette description n'est pas satisfaisante non plus pour rendre compte des données expérimentales.

- modèle plastique : on considère un régime élastique avec une constante élastique très élevée, de sorte que le matériau se déforme très peu, suivi d'un régime de plasticité parfaite. Cette description permet de rendre compte de l'invariance de la contrainte avec la déformation au-dessus d'une déformation seuil ε_p . Des valeurs raisonnables pour le module élastique du premier régime et la déformation seuil sont de l'ordre de 100N/m et 0.2% respectivement. Le module au seuil de plasticité $\sigma_p = 0.2 \text{ N/m}$ correspond à la densité surfacique d'énergie à fournir pour séparer les particules et peut être exprimé en termes d'énergie d'interaction attractive e_a entre deux particules $\sigma_p \approx n_s \frac{Z}{2} e_a$, n_s

étant la densité de particules à l'interface déduite de la surface spécifique et z le nombre de proches voisins ($z=6$ dans un empilement compact). L'interaction de paire e_a est estimée à $7.10^3 k_B T$, elle n'est pas dominée par les interactions de Van der Waals (de l'ordre de $4 k_B T$) mais résulte probablement d'une contribution des interactions capillaires ($\sim 4.10^3 k_B T$) et d'une contribution d'interactions hydrophobes provenant de l'interpénétration des chaînes octyl greffées ($\sim 10^4 k_B T$).

3.3 Déformation d'une goutte isolée

Le module plastique σ_p peut être déterminé de façon indépendante. Nous soumettons une émulsion très diluée (de fraction volumique de l'ordre de 0.01) d'huile de silicone dans l'eau stabilisée par des particules colloïdales à un échelon de contrainte. La contrainte minimale σ_{cr} à appliquer pour fragmenter les gouttes initiales de $8\mu m$ de diamètre est de l'ordre de 3000 Pa. Des valeurs élevées de la contrainte ont pu être obtenues en épaississant la phase continue par addition d'un polymère non adsorbant. La limite de 3000 Pa est indépendante de la nature du polymère choisi. En supposant que le critère de rupture des gouttes soumises à un cisaillement est le même que pour les émulsions classiques [7] (nombre capillaire $C_{acr} = \frac{\sigma_{cr} R}{\sigma_p} = 6,4.10^{-2}$, où R est le rayon initial des gouttes), nous pouvons en déduire $\sigma_p = 0,19 N/m$. Cette valeur est en très bon accord avec celle obtenue précédemment. Cette seconde méthode étant entièrement indépendante, elle valide l'approche précédente.

4. Elasticité des émulsions

Le but de ce paragraphe est de déterminer l'élasticité en volume des émulsions stabilisées par des particules colloïdales et de la comparer à celle des émulsions classiques.

4.1 Elasticité des émulsions concentrées stabilisées par des tensioactifs

Au-delà de l'empilement aléatoire compact les émulsions stabilisées par des tensioactifs se comportent comme des solides bien que constituées de deux liquides. Si l'on reporte leur module élastique et leur pression osmotique normalisés par la demi pression de Laplace des gouttes non déformées, toutes les données expérimentales se placent sur une courbe unique quelle que soit la nature du tensioactif ou la taille des gouttes (figure 5). En régime concentré, l'élasticité résulte de la déformation des surfaces due à l'empilement des gouttes.

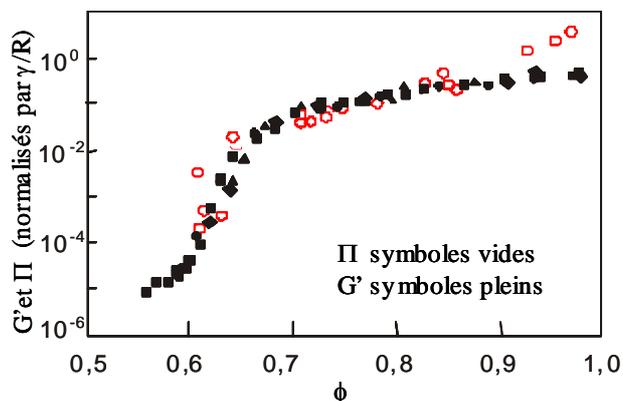


Fig.5 : Pression osmotique et module élastique d'émulsions stabilisées par des tensioactifs

4.2 Elasticité des émulsions diluées stabilisées par des tensioactifs

En-dessous de l'empilement aléatoire compact, les émulsions non floculées ne présentent pas d'élasticité, il n'existe pas de corrélation entre les objets. Au contraire, les émulsions floculées sont élastiques. Pour déterminer l'origine de cette élasticité, il est possible de faire varier l'énergie d'interaction entre les gouttes et donc l'état de floculation (floculation induite par déplétion, effet de la température et de concentration d'un électrolyte) à structure constante. Quelles que soient la taille des gouttes et l'origine de l'adhésion, G' est lié à la déformation des gouttes due aux interactions attractives [6].

4.3 Elasticité des émulsions concentrées stabilisées par des particules colloïdales

Au-dessus de l'empilement aléatoire compact, les émulsions stabilisées par des particules solides se comportent également comme des solides. Si l'on reporte leur module élastique et leur pression osmotique normalisés par la contrainte de surface σ_p rapportée au rayon des gouttes, toutes les données expérimentales se superposent sur la même courbe que les données concernant les émulsions stabilisées par des tensioactifs et normalisées par la demi pression de Laplace (figure 6). En régime concentré, l'élasticité des émulsions de Pickering résulte elle aussi de la déformation des surfaces due à l'empilement des gouttes. Les surfaces solides des gouttes sont simplement plus difficiles à déformer.

4.3 Elasticité des émulsions diluées stabilisées par des particules colloïdales

Dans le cas des émulsions de Pickering, il n'a pas été possible de faire varier l'état de floculation de manière contrôlée. Il est donc difficile de conclure sur l'origine de cette élasticité en-dessous de l'empilement aléatoire compact. Il est vraisemblable que cette élasticité résulte d'une contribution due aux liens inter-gouttes comme cela est le cas dans les

suspensions floculées d'objets indéformables [8-10] et d'une contribution due à la rigidité des surfaces comme dans le régime concentré.

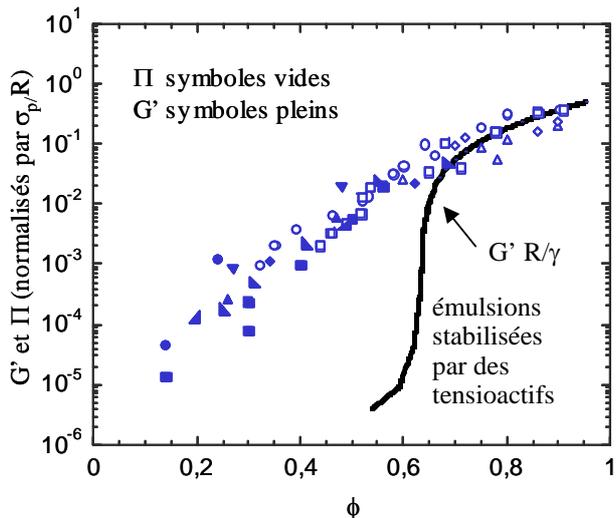


Fig.6 : Pression osmotique et module élastique d'émulsions stabilisées par de particules solides.

5. Conclusion

En général, l'élasticité des émulsions, lorsque les gouttes sont empilées de manière dense, résulte du caractère déformable des surfaces. Lorsque les agents stabilisants sont des tensioactifs, les surfaces sont liquides et la contrainte de surface est directement donnée par la tension interfaciale entre les phases dispersée et dispersante. Dans le cas où les agents stabilisants sont des particules en interactions fortes à l'interface, les surfaces sont solides et plus difficilement déformables. Ceci se traduit par des élasticités de volume très supérieures.

[1] Pickering, S.U. Emulsions. *J. Chem. Soc.*, 91, 2001-2021 (1907).

[2] Ramsden, W. Separation in solids in the surface-layers of solutions and "suspensions" – preliminary account. *Proc.R.Soc.*, 72, 156- 164 (1903).

[3] Whiteside, T.H. and Ross D.S. Experimental and theoretical analysis of the limited coalescence process: stepwise limited coalescence. *J. Colloid Interface Sci.*, 169, 48-59 (1995).

[4] Arditty, S., Whitby, C.P., Binks, B.P., Schmitt, V., Leal-Calderon, F. Some general features of limited coalescence in solid-stabilized emulsions. *Eur. Phys. J E*, 11, 273-281 (2003).

[5] Arditty, S., Schmitt, V., Giermanska-Kahn, J., Leal-Calderon, F. Materials based on solid-stabilized emulsions. *J. Colloid Interface Sci.*, 275, 659-664 (2004).

[6] Arditty, S. *Fabrication, stabilité et propriétés rhéologiques des émulsions stabilisées par des particules colloïdales*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France (2004).

[7] Mabillet, C. *Fragmentation des émulsions dans un écoulement de cisaillement simple*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I, France (2000).

[8] Potanin, A.A., De Rooij, R., Van den Ende, D., Mellema, J. Microrheological modeling of weakly aggregated dispersions. *J. Chem Phys.*, 102, 5845-5853 (1995).

[9] Trappe, V., Weitz, D. Scaling of the viscoelasticity of weakly attractive particles. *Phys. Rev. Lett.*, 85, 449-452 (2000).

[10] Rueb, C.J. and Zukowski, C.F. Viscoelastic properties of colloidal gels. *J. of Rheology*, 41, 197-218 (1997).

Relaxations viscoélastiques lentes des mousses aqueuses

Cohen-Addad S., Höhler R., Khidas Y., Vincent-Bonnieu S.

*Laboratoire de Physique des Matériaux Divisés et des Interfaces, UMR 8108 du CNRS,
Université de Marne-la-Vallée, 5 Bd Descartes, Champs-sur-Marne,
77454 Marne-la-Vallée cedex 2, France*

Résumé : Nous avons étudié la réponse viscoélastique lente des mousses aqueuses en réalisant des expériences de fluage dans le domaine linéaire, couplées in situ à des mesures par diffusion multiple de la lumière (D.W.S.). Les données suggèrent que les relaxations lentes sont dues à deux processus distincts. L'un, très long, est dû aux réarrangements induits par le disproportionnement. L'autre résulte d'une relaxation structurale transitoire gouvernée par les propriétés rhéologiques interfaciales des films.

Abstract : We have studied the slow linear viscoelastic response of wet aqueous foams by macroscopic creep compliance measurements, combined to a diffusing-wave spectroscopy investigation of the local dynamics. The data strongly suggest that this rheological response arises from two distinct relaxation mechanisms: The first is due to the coarsening induced bubble rearrangements and governs the steady state creep, the second is governed by the interfacial rheological properties of the gas-liquid interfaces and gives rise to a transient relaxation.

Mots-clé : Rhéologie, Mousses aqueuses, Rhéologie interfaciale, Approche multi-échelle

1. Introduction

Une mousse aqueuse est une dispersion concentrée de bulles de gaz dans un liquide savonneux. Bien que constituée uniquement de fluides, elle présente des propriétés mécaniques remarquables. Lorsque la contrainte appliquée est supérieure à la contrainte seuil, elle s'écoule comme un fluide visqueux, alors qu'aux faibles sollicitations, elle se comporte comme un solide viscoélastique. Dans ce régime, on observe une dissipation viscoélastique qui persiste jusqu'aux très faibles fréquences [1, 2]. Plusieurs auteurs ont prédit que la viscosité à faible taux de cisaillement des mousses devrait être dominée par la viscosité de surface des interfaces liquide-gaz [3, 4]. Par ailleurs, dans le cadre des modèles de la rhéologie des « milieux mous vitreux », il a été proposé que la dissipation à basse fréquence pourrait être une conséquence des réarrangements structuraux [5, 6]. Dans les mousses, la diffusion du gaz due aux différences de pression de Laplace entre bulles voisines induit un processus de disproportionnement, dont l'une des conséquences est de générer une dynamique locale intermittente [7, 8]. En effet, lorsque les configurations d'empilement de bulles deviennent mécaniquement instables, celles-ci se réarrangent et la contrainte locale est relaxée. Une simulation numérique 2D a montré que ces réarrangements structuraux intermittents peuvent en effet relaxer une déformation macroscopique appliquée [9]. Pour élucider les contributions respectives des mécanismes proposés, nous avons étudié la relaxation viscoélastique linéaire lente des mousses, en réalisant des expériences de fluage dans le domaine des faibles contraintes appliquées et des temps longs. Ces mesures rhéologiques sont

couplées in situ à des mesures par diffusion multiple de la lumière cohérente (Diffusing-Wave Spectroscopy) qui sondent la fréquence des réarrangements de bulles. De plus, par des simulations numériques ab initio, basées sur le code de calcul Surface Evolver, nous avons étudié le fluage de mousses 2D sèches, désordonnées, polydisperses en cours de disproportionnement.

2. Expériences

Pour explorer une large gamme de taux de disproportionnement, nous avons étudié trois types de mousse. Deux sont obtenus en injectant une solution moussante conjointement à un gaz dans une colonne poreuse remplie de billes de verre [10]. La solution utilisée est composée d'un tensioactif anionique (Sodium α -oléfine sulfonate, AOK Witco Chemicals, 1.5% g/g), d'un polymère hydrosoluble (Polyéthylène oxide, Aldrich, $M_w = 2 \cdot 10^6$ g mol⁻¹, 0.4% g/g) et de dodécanol (Aldrich, 0.2% g/g). Le gaz peut être de l'azote, auquel cas on obtient une mousse qui disproportionne rapidement (du type que nous noterons Mousse-N₂), ou un mélange d'azote et de vapeur de perfluorohexane, ce qui donne une mousse avec un taux de disproportionnement très faible (du type Mousse N₂/C₆F₁₄). Nous avons aussi utilisé la mousse Gillette [11] qui a un taux de disproportionnement intermédiaire (cf. Fig. 1). Les échantillons, tous de fraction volumique de gaz égale à 93 %, sont stables et ne présentent ni drainage ni coalescence sur l'échelle de temps des expériences.

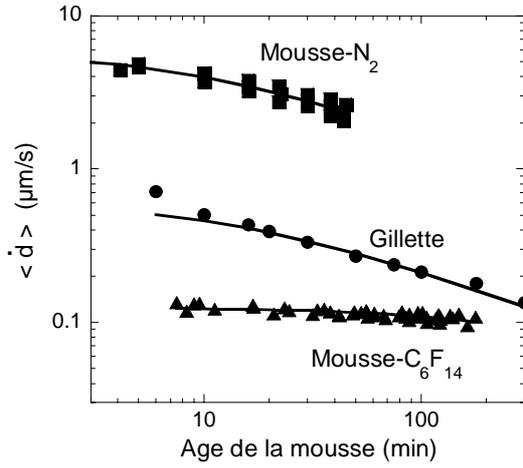


Fig. 1 : Vitesse de croissance du diamètre moyen des bulles, $\langle \dot{d} \rangle$, en fonction de l'âge de la mousse, au cours du disproportionnement, pour les trois types de mousse étudiés.

Immédiatement après sa production, l'échantillon est injecté dans le rhéomètre : soit un CVOR-150 (Bohlin) équipé d'une géométrie Couette cylindrique, soit un rhéomètre plan à translation dans lequel l'échantillon est confiné entre deux plaques de verre transparentes. Ce second dispositif comprend un banc de diffusion multiple de la lumière cohérente qui permet de mesurer in situ le taux de réarrangements de bulles pendant la mesure rhéologique par spectroscopie DWS (Diffusing-Wave Spectroscopy) [7, 8]. L'expérience consiste à imposer à l'échantillon une marche de contrainte σ_o d'un niveau bien inférieur à la contrainte seuil, à un âge donné t_a , pendant une durée de 100 s. La déformation de fluage, $\varepsilon(t)$, est exprimée en terme de complaisance $J(t) = \varepsilon(t) / \sigma_o$. Pour la diffusion multiple de la lumière cohérente, la fonction d'autocorrélation temporelle de l'intensité réfléchie est analysée dans le cadre du formalisme de la DWS [12, 13] qui la relie au taux de réarrangements R (nombre de réarrangements par unités de temps et de volume) et au libre parcours moyen de transport de la lumière, l^* . Pour nos échantillons, $l^* \cong 3.8 \langle d \rangle$, où $\langle d \rangle$ est le diamètre moyen des bulles, en accord avec [14].

3. Résultats

L'évolution temporelle de la complaisance est illustrée sur la Fig. 2. Les trois types de mousse montrent une réponse initiale élastique, qui se traduit par une complaisance instantanée J_o . Après quelques secondes, on observe un écoulement stationnaire caractérisé par une viscosité η_o et une complaisance stationnaire J_{eo} . Lorsque la contrainte n'est plus appliquée, la déformation élastique est récupérée à 10% près en quelques secondes, et ne reste que la partie irréversible de la déformation.

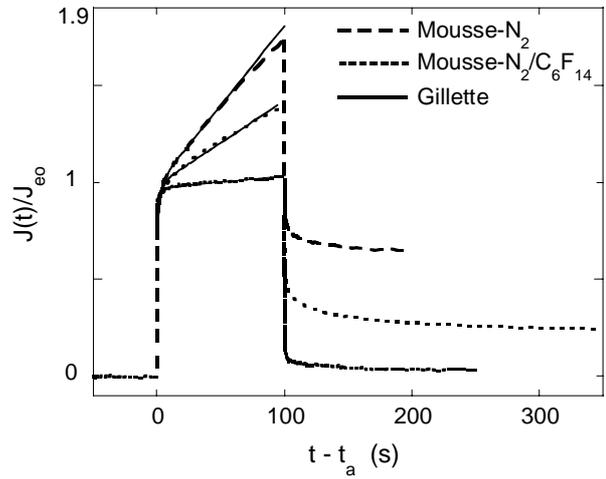


Fig. 2 : Evolution temporelle de la complaisance $J(t)$, normée par la complaisance stationnaire J_{eo} , lors du fluage et de la recouvrance. La contrainte σ_o est appliquée à un âge t_a pendant 100 s, puis supprimée. Mousse-N₂ : $\sigma_o = 0.5$ Pa, $t_a = 12$ min ; Mousse-N₂/C₆F₁₄ : $\sigma_o = 0.8$ Pa, $t_a = 40$ min ; Gillette : $\sigma_o = 3.0$ Pa, $t_a = 60$ min. Les lignes continues sont des ajustements de l'équation (1).

De manière remarquable, les données sont bien décrites par une expression de la forme :

$$J(t) = J_o + \frac{t - t_a}{\eta_o} + J_1 \left(1 - \exp\left(-\frac{t - t_a}{J_1 \eta_1}\right) \right) \quad (1)$$

où les paramètres J_o , J_1 , η_o et η_1 dépendent des caractéristiques physico-chimiques de la mousse. Notons que la complaisance stationnaire est : $J_{eo} = J_o + J_1$. Comme le montrent Fig. 3 et Fig. 4, les complaisances sont proportionnelles au diamètre moyen des bulles $\langle d \rangle$ et la viscosité η_1 varie comme $\langle d \rangle^{(-1.2 \pm 0.1)}$, à la différence de la viscosité η_o qui n'a pas de dépendance avec $\langle d \rangle$ cohérente pour l'ensemble des types de mousse étudiés.

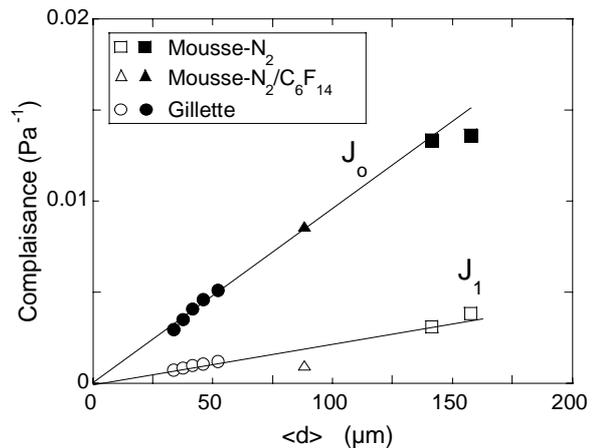


Fig. 3 : Dépendance des complaisances J_o et J_1 en fonction du diamètre moyen des bulles, $\langle d \rangle$, pour les trois types de mousse.

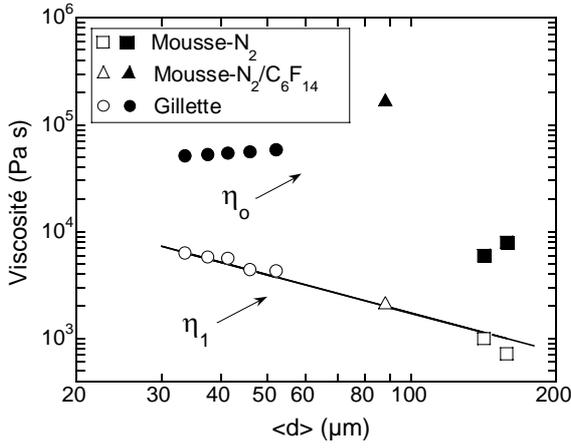


Fig. 4: Dépendance des viscosités η_0 et η_1 en fonction du diamètre moyen des bulles, $\langle d \rangle$, pour les trois types de mousse. La droite représente une loi de puissance avec un exposant $-(1.2 \pm 1)$.

Enfin, nous avons vérifié que ces paramètres ainsi que le taux de réarrangements ne dépendent pas de la contrainte appliquée. Ceci indique que la réponse viscoélastique est bien étudiée dans le domaine linéaire et que dans ce régime, la contrainte appliquée n'induit aucun réarrangement. Les changements topologiques de structure sont dus uniquement au disproportionnement.

3. Origine du fluage stationnaire

Lorsqu'une faible contrainte est appliquée à une mousse en cours de disproportionnement, elle est relâchée dans une région mésoscopique de quelques bulles, de manière intermittente, chaque fois qu'un réarrangement se produit. A l'issue de ce changement de structure, la région retrouve son élasticité, et elle est à nouveau susceptible d'emmagasiner de l'énergie élastique. Pour décrire ce processus, nous proposons un modèle schématique à l'échelle mésoscopique, qui prend en compte le taux de réarrangements R et le volume effectif d'une région mésoscopique V_{eff} . En utilisant le résultat des techniques d'homogénéisation de la mécanique des milieux continus [15], on déduit que, lorsqu'une fraction volumique v s'est réarrangée et a temporairement perdu sa rigidité, la variation macroscopique de complaisance est de l'ordre de : $\Delta J \cong v J_{eo}$, si $v \ll 1$. Par conséquent, nous prédisons la relation suivante qui relie le temps caractéristique de fluage à l'échelle macroscopique à l'intervalle de temps moyen entre réarrangements dans une région mésoscopique [16]:

$$\eta_0 J_{eo} \cong \frac{1}{RV_{eff}} \quad (2)$$

Cette loi d'échelle est en bon accord avec nos observations expérimentales comme le montre la Fig. 5. Nous en déduisons le volume effectif d'une

zone mésoscopique : $V_{eff} \cong (3 \langle d \rangle)^3$, ce qui est de l'ordre de grandeur attendu.

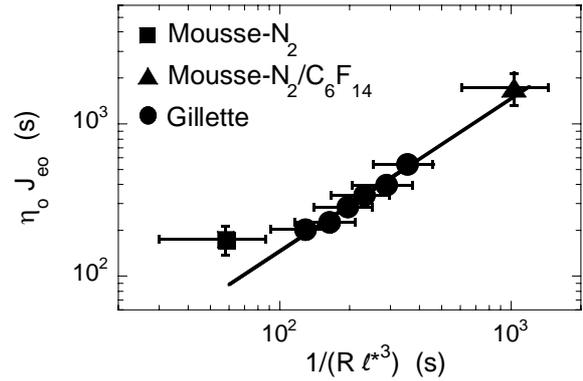


Fig. 5: Temps caractéristique du fluage en régime stationnaire, mesuré à l'échelle macroscopique, en fonction de l'intervalle de temps moyen entre réarrangements dans un volume ℓ^{*3} , pour les trois types de mousse. La droite représente une régression linéaire.

Nous avons simulé, à l'aide du code de minimisation de surface « Surface Evolver » [17], le fluage en régime stationnaire de mousses 2D sèches désordonnées qui subissent simultanément un disproportionnement. L'expérience numérique reproduit le protocole expérimental : une marche de contrainte est appliquée à un instant donné, et la déformation résultante mesurée au cours du temps (cf. Fig. 6).

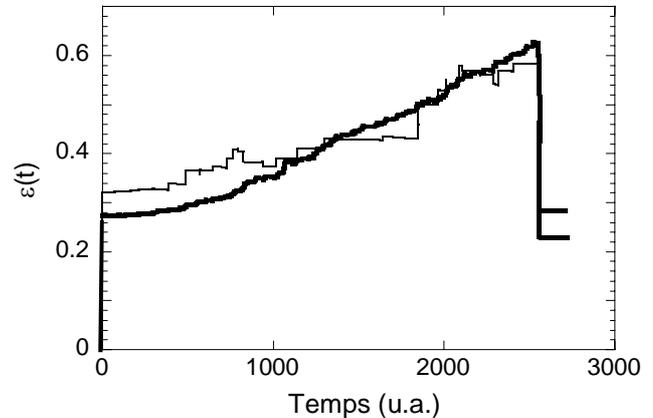


Fig. 6 : Evolution temporelle simulée de la déformation de mousses 2D, en réponse à une marche de contrainte appliquée à l'instant $t = 0$. La courbe en trait fin correspond à un échantillon mésoscopique de 50 bulles, celle en trait épais à une moyenne sur 10 échantillons.

Les changements topologiques (processus T1 et T2) qui se produisent dans la structure sont identifiés et corrélés aux variations de déformations concomitantes que nous mesurons au cours de temps. Nous avons montré qu'entre réarrangements successifs, la déformation ne varie pas en moyenne, mais que la variation moyenne de déformation lors d'un changement topologique du type T1 varie linéairement avec la contrainte imposée (cf. Fig. 7).

Ce résultat est en excellent accord avec les prédictions de notre modèle mésoscopique du fluage (cf. équation (2)) et confirme que les réarrangements induits par le disproportionnement sont bien à l'origine du fluage en régime stationnaire [18].

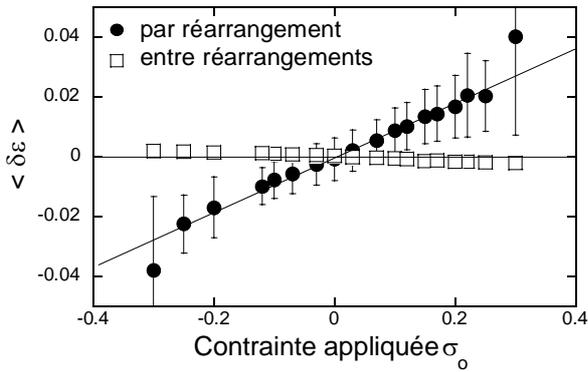


Fig. 7 : Variation de déformation moyenne entre réarrangements et par réarrangement, en fonction de la contrainte appliquée σ_0 . La droite est une régression linéaire.

4. Origine du fluage transitoire

Nous nous intéressons maintenant au fluage transitoire, dont le temps caractéristique, de l'ordre de quelques secondes, est donné par $\tau_1 = J_1 \eta_1$ (cf. Equation (1)). Etant donné les dépendances en fonction de $\langle d \rangle$ observées pour J_1 et η_1 , nous déduisons que τ_1 dépend très peu de $\langle d \rangle$, et si l'on considère les données correspondant à la mousse Gillette uniquement, τ_1 est strictement indépendant de $\langle d \rangle$. Puisque nous avons élucidé le rôle des réarrangements, nous considérons maintenant les mécanismes viscoélastiques linéaires de dissipation à l'échelle des films [3, 4]. Buzza et al. ont prédit que la viscosité effective d'une mousse, dans la limite quasistatique, doit être dominée par la friction dilatationnelle des interfaces liquide-gaz, et de l'ordre de la viscosité dilatationnelle de surface κ , divisée par une longueur caractéristique ℓ [4]. Cette longueur est fixée soit par la taille moyenne des bulles soit par l'extension de la zone de régénération marginale près des jonctions entre films. Cette seconde prédiction n'est donc compatible avec nos observations que si $\ell \propto \langle d \rangle$. Parmi les mécanismes possibles, il s'avère que seule la friction aux interfaces liquide-gaz est compatible avec la loi d'échelle que nous observons pour η_1 . Par ailleurs, à l'instant où la contrainte est appliquée, on s'attend à ce que les forces visqueuses dominent les forces de tension de surface. La structure initiale ainsi déformée ne correspond pas à un minimum d'énergie de surface. Elle doit donc relaxer vers une structure d'équilibre, d'énergie minimale, pour laquelle les forces dominantes sont dues à la tension de surface. Nous associons la réponse transitoire à un tel mode de déformation et, à partir du bilan des

forces de tension de surface et de friction dilatationnelle s'exerçant sur une jonction entre films [3], nous déduisons que son temps caractéristique de relaxation est de l'ordre de grandeur de κ / σ_{LG} [16]. En identifiant τ_1 à κ / σ_{LG} , nous estimons que les viscosités interfaciales des solutions moussantes devraient être de l'ordre de 0.15 kg s^{-1} pour la mousse Gillette et 0.05 kg s^{-1} pour les deux autres types de mousse. Cette valeur est compatible avec celle reportée pour des mélanges de tensioactifs et de dodécanol similaires à notre solution moussante [19].

5. Conclusion

Nous avons montré que la relaxation viscoélastique linéaire lente dans les mousses humides 3D désordonnées peut être expliquée par deux processus bien définis. Aux temps longs (fluage stationnaire), la dissipation est due à l'énergie élastique perdue lors des réarrangements induits par le disproportionnement. Aux temps courts, de l'ordre de quelques secondes (fluage transitoire), la dissipation provient d'une relaxation structurale gouvernée par les propriétés rhéologiques interfaciales. La contribution des réarrangements à la réponse rhéologique lente est bien décrite par un modèle à l'échelle mésoscopique qui prend en compte la dynamique du disproportionnement. Les prédictions de ce modèle sont en bon accord avec les résultats de nos simulations numériques du fluage de mousses 2D. L'ensemble de ces résultats montrent qu'une description exhaustive du comportement rhéologique des mousses requiert de faire le lien entre les processus non seulement aux échelles macroscopique et mésoscopique mais également à l'échelle des films de savon.

6. Références

- [1] Cohen-Addad, S., H. Hoballah, and R. Höhler, *Viscoelastic response of a coarsening foam*. Physical Review E, 1998. **57**(6): p. 6897-6901.
- [2] Gopal, A.D. and D.J. Durian, *Relaxing in Foam*. Physical Review Letters, 2003. **91**(18): p. 188303-4.
- [3] Edwards, D.A., H. Brenner, and D.T. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*. 1991, Stonham: Butterworth-Heinemann.
- [4] Buzza, D.M.A., C.-Y.D. Lu, and M.E. Cates, *Linear Shear Rheology of Incompressible Foams*. . Phys. II France, 1995. **5**: p. 37-52.
- [5] Sollich, P., et al., *Rheology of Soft Glassy Materials*. Physical Review Letters, 1997. **78**(10): p. 2020-2023.
- [6] Fielding, S.M., P. Sollich, and M.E. Cates, *Aging and rheology in soft materials*. Journal of Rheology, 2000. **44**(2): p. 323-369.

- [7] Durian, D.J., D.A. Weitz, and D.J. Pine, *Multiple Light-Scattering Probes of Foam Structure and Dynamics*. Science, 1991. **252**: p. 686-688.
- [8] Cohen-Addad, S. and R. Höhler, *Bubble Dynamics Relaxation in Aqueous Foam Probed by Multispeckle Diffusing-Wave Spectroscopy*. Physical Review Letters, 2001. **86**(20): p. 4700-4703.
- [9] Weaire, D. and S. Hutzler, *The Physics of Foams*. 1999, Oxford: Clarendon Press.
- [10] Rouyer, F., et al., *Dynamics of yielding observed in a three-dimensional aqueous dry foam*. Physical Review E, 2003. **67**(2): p. 021405-7.
- [11] The Gillette Compagny, Gillette UK Ltd, London.
- [12] Maret, G. and P.E. Wolf, *Multiple Light Scattering from Disordered Media. The effect of Brownian Motion of Scatterers*. Zeitschrift für Physik B, 1987. **65**: p. 409-413.
- [13] Pine, D.J., et al., *Diffusing wave spectroscopy*. Physical Review Letters, 1988. **60**(12): p. 1134-1137.
- [14] Vera, M.U., A. Saint-Jalmes, and D.J. Durian, *Scattering optics of foam*. Applied Optics, 2001. **40**(24): p. 4210-4214.
- [15] François, D., A. Zaoui, and A. Pineau, *Mechanical Behaviour of Materials: Elasticity and Plasticity*. 1999, Dordrecht: Kluwer Academic.
- [16] Cohen-Addad, S., R. Hohler, and Y. Khidas, *Origin of the Slow Linear Viscoelastic Response of Aqueous Foams*. Physical Review Letters, 2004. **93**(2): p. 028302-4.
- [17] Brakke, K., Surface Evolver est disponible sur le site <http://www.susqu.edu/facstaff/b/brakke/evolver/>.
- [18] Vincent-Bonnieu, S., R. Höhler, and S. Cohen-Addad, en cours de rédaction.
- [19] Djabbarah, N.F. and D.T. Wasan, *Dilational viscoelastic properties of fluid interfaces--III Mixed surfactant systems*. Chemical Engineering Science, 1982. **37**(2): p. 175-184.

Interfacial Rheology of Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces

Philipp Erni, Peter Fischer, and Erich J. Windhab

*Laboratory of Food Process Engineering, Institute of Food Science and Nutrition,
ETH - Swiss Federal Institute of Technology, CH-8092, Zürich, Switzerland*

Abstract : An interfacial shear rheometer for stress- and strain-controlled measurements at liquid interfaces is outlined. Experimental data are reported for the surfactant sorbitan tristearate on κ -carrageenan subphases. A setup combining interfacial rheometry with Brewster-angle Microscopy for realtime imaging of the interface is presented. Complimentary data on the dilatational interfacial rheology obtained from dynamic and transient experiments using drop shape and Langmuir film balance (FFT) techniques are presented.

Mots-clé : Rhéologie interfaciale, minces couches, carrageenan, interfaces eau/huile, interfaces eau/air

1. Introduction

Dynamic processes involving deformable fluid interfaces are not only influenced by the equilibrium interfacial properties (such as the thermodynamic interfacial tension) but also depend on the rate and deformation type at which an interface is deformed [1]. The field of interfacial rheology is usually divided into the subareas of shear rheology and dilatational rheology. We have recently described an interfacial shear rheometer based on the classical biconical bob design for use in both stress- (torque-) or strain-controlled modes at air/water or oil/water interfaces [2]. By using a rheometer with a low friction electronically commutated (EC) motor in combination with the Direct Strain Oscillation (DSO) method, which allows to control the position of the disk in real-time [3], we are able to perform measurements at sufficiently low torques and deflection angles as necessary in interfacial rheometry. With this design, both stress and strain-controlled experiments can be performed on the same interfacial film. Since the calculation of the interfacial shear viscosity and dynamic moduli is based on a full analysis [2, 4-6] of the flow in the rheometer (including subphase drag effects) it is possible to measure interfacial responses even in systems with a high subphase viscosity. In this contribution, we report on the interfacial shear rheology of sorbitan tristearate spread on κ -carrageenan subphases. Complimentary data on the dilatational interfacial rheology obtained from dynamic and transient experiments using drop shape and Langmuir film balance (FFT) techniques are presented.

The fluid systems studied are (1) pure water/air, (2) κ -carrageenan/air, (3) κ -carrageenan/silicone oil. We show that with the instrumentation and the fluid mechanical analyses used for this work interfacial shear rheometry can be performed in systems with subphase viscosities some orders of magnitude larger than that of water.

2. Experimental

2.1 Materials

Sorbitan tristearate and chloroform (p.a.) were purchased from Fluka and used as received. All water used was purified with a Milli-Q® Biocel (Millipore) pure water system. Sodium κ -carrageenan was kindly provided by Unilever (Vlaardingen, The Netherlands). The bulk rheological properties of the biopolymer are virtually Newtonian in the range of concentrations, shear rates and stresses studied here [6]. Bulk viscosities of the biopolymer solutions used here are 71 mPas (1% w/w) and 143 mPas at 20 °C.

Silicone oil (AK 50) with a dynamic viscosity of 52 mPas at 20 °C was purchased from Wacker Chemie (Munich, Germany) and used as received. The interfacial tensions of the carrageenan subphases against air and against oil were measured at a temperature of 20 °C by drop volume tensiometry. For the κ -carrageenan (1.5% w/w) / silicone oil system, the equilibrium interfacial tension was 35.9 mN/m at a drop formation time of 280 s (for the pure water/silicone oil system we have measured an interfacial tension of 36.5 mN/m, therefore the biopolymer shows very small interfacial activity as compared to pure water, probably due to minor impurities). For the κ -carrageenan (1.5% w/w)/air system the equilibrium surface tension was 71.6 mN/m.

2.2 Interfacial shear rheometry

All experiments are performed both in either stress or strain-controlled mode using a Physica MCR 300 rheometer (Anton Paar - Physica, Ostfildern, Germany) adapted for interfacial rheometry. A biconical disk is rotated or oscillated at a controlled torque or rotation rate while the cup remains stationary. Experiments were performed in the following modes: (i) steady and oscillatory shear (both strain- and stress-controlled), (ii) creep (stress-

controlled), (iii) stress-relaxation (strain-controlled). Boussinesq [1, 2, 16] first proposed a linear model for the relationship between the interfacial shear stress, τ_s and the interfacial shear rate. The Boussinesq surface stress tensor was given in arbitrary surface coordinates by Scriven [7]. Written in complex form, it is defined as [2-5]

$$\underline{\tau}_s^* = (\eta_d^* - \eta_s^*) \text{tr}(\underline{\mathbf{D}}_s^*) \underline{\mathbf{P}} + 2\eta_s^* \underline{\mathbf{D}}_s^* \quad (1)$$

(η_d^* = complex interfacial dilatational viscosity and η_s^* = complex interfacial shear viscosity, $\underline{\mathbf{D}}_s^*$ = complex surface deformation rate tensor, and $\underline{\mathbf{P}}$ = projection tensor, σ = interfacial tension, \mathbf{v}_s = interfacial velocity vector [4]). In the experiments described in this paper, we focus on shear rheological properties measured at planar air/liquid and liquid/liquid interfaces. The Boussinesq number, Bo , is defined as the ratio of the interface drag to the subphase drag:

$$Bo = \eta_s / (\eta_{bulk} \cdot R) \quad (2)$$

where R is a characteristic distance of the flow geometry. $Bo \gg 1$ means that the interfacial flow is not coupled to the flow in the subphases. In this case, bulk viscous effects may be neglected and the interface may be considered as an isolated two-dimensional fluid. For very small Boussinesq numbers, $Bo \ll 1$, the interfacial flow is dominated by the bulk phase stresses. For intermediate values of Bo , bulk phase contributions to the interfacial viscosity are relevant.

For all measurements performed with our interfacial rheometer, we base the calculation of the interfacial velocity distribution and the resulting interfacial shear stresses on a full analysis that includes the effects of bulk flow. In the following, this fluid mechanical problem is briefly summarized:

We consider a three-phase system consisting of the oil phase, the water phase and the interface. The goal is to obtain the velocity distribution within the plane of the interface by solving the Stokes equations (low Reynolds numbers) for the three-phase system.

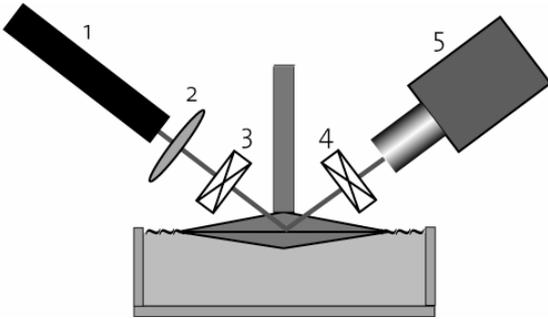


Figure 1. Schematic of the RheoBAM setup (1 Laser, 2 Beam expansion lens, 3 Polarizer, 4 Analyzer, 5 CCD camera).

For both bulk phases, conservation of mass and momentum is assumed. In addition, the following is specified for the interface:

a jump mass balance across the interface:

$$\text{div}_s \mathbf{v}_s = 0 \quad (3)$$

a jump momentum balance across the interface:

$$\underline{\tau}_1 \cdot \mathbf{n}_1 + \underline{\tau}_2 \cdot \mathbf{n}_2 + \text{div}_s \underline{\tau}_s + \text{gravity} = 0 \quad (4)$$

where $\underline{\tau}_s$ is the Boussinesq interfacial stress tensor given in Eq. 1 and $\mathbf{n}_{1,2}$ are the normal vectors perpendicular to the interface pointing into phases 1 and 2, respectively.

The instrument and the fluid mechanical background are described elsewhere [2].

2.3 Brewster-angle microscope (BAM)

BAM is used as an in situ technique for direct visualization of the structure, phase behaviour and orientation effects due to flow processes in interfacial films. The principle of a Brewster-angle microscope as well as the modified RheoBAM setup built in our lab are described in Refs. 6, 8-10.

2.4 Interfacial dilatational rheometry

The interfacial dilatational modulus E is defined as

$$E = \frac{\partial \pi(A)}{\partial A} A \quad (5)$$

where π is the surface pressure, A is the surface area, and ∂A is a change in surface area, i.e. E is the change in surface pressure for a small change in surface area. In the simplest case, it is a pure elastic modulus with a limiting value E_0 which may be deduced from an equilibrium surface equation of state (it is given by the slope of the π - $\ln A$ -isotherm for insoluble monolayers or by the slope $(\partial \pi / \partial \ln \Gamma)_{\text{eq}}$ for soluble surfactants, both taken from equilibrium surface pressure or surface tension measurements. E_0 can only be measured if there is no relaxation process present in the timescale of the experiment [11].

In complex notation, E is replaced by a complex dilatational modulus

$$E^* = E' + iE'' \quad (6)$$

with a real part E' (storage or elastic modulus) and an imaginary part E'' (loss or viscous modulus). Sometimes Eq. 2 is written as $E = E_d + i\omega\eta$ where E_d is called dilatational elasticity and η_d is the dilatational viscosity. η_d as found in Eq. 1 is related to the modulus $E = \omega\eta_d$

If E is measured in an experiment involving small sinusoidal area perturbations, then the moduli are measured in analogy to bulk rheology from the stress response $\pi(t)$ to a given strain function $A(t)$. The loss modulus E'' is experimentally reflected by a phase angle ϕ between the strain and stress function, with $E' = |E| \cos \phi$ and $E'' = |E| \sin \phi$

With the methodology as outlined so far, no assumptions are made about the physical nature of

the relaxation processes, e.g. diffusion to/from the bulk solution, molecular rearrangements, exchange with secondary adsorption layers etc. A more detailed description of dilatational rheology can be found in the literature (e.g. Refs. 1, 11-15).

In our experiments we use two different experimental setups to acquire the $\pi(t)$ vs. $A(t)$ raw data: (1) a standard Langmuir film balance (Nima Technology, Coventry UK) where the interfacial area is compressed or expanded using symmetric barriers, either in oscillatory or in transient mode (step or ramp type deformation); (2) a modified pendant drop technique based on axisymmetric drop profile analysis. The latter apparatus was built in our lab and is similar to setups described elsewhere [14, 15]: a piezoelectric actuator is used to move the plunger of a gastight syringe according to the signal of a function generator, e.g. a sinus function. Software was written in our laboratory for analysis of the drop profiles, as well as for conversions of experimental data from the time domain to the frequency domain by a numerical Fourier transform (FFT) method [12].

3. Results and Discussion

We note that with the setup presented here the interfacial response can be extracted from the torque/deflection raw data even at high total disk torques (these may stem both from subphase viscosity or high rotation rates). Further, strain amplitude sweep experiments with sorbitan tristearate on either pure water or on the biopolymer subphases show that the linear viscoelastic regime of the interfacial films is limited to very small strains (see Figs. 3 and 4).

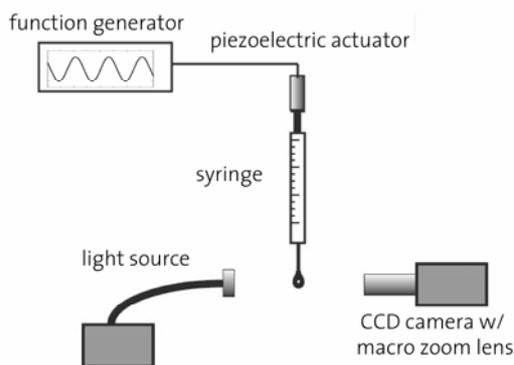


Figure 2. Schematic of experimental setup for oscillating drop shape analysis experiments.

3.1 Strain sweep experiments

The interfacial dynamic moduli G' and G'' shown in Fig. 3 are strain-independent only up to deformations as small as $\gamma = 3\%$. In Fig. 4 the morphology of the surface during such an experiment as monitored with BAM is shown. At subcritical deformations no changes in morphology are observed, but as soon as the critical deformation of around $\gamma = 3.5\%$ is exceeded, a fracture in the film occurs, resulting in a virtually unshered portion of the surface with an intact film (left-hand side of Fig. 4c) and a ruptured portion of film fragments moving in a reduced shear gap (right-hand side of Fig. 4c).

3.2 Creep recovery tests

Creep recovery experiments were performed both on an uncovered surface of κ -carrageenan (1.5% w/w) and on surfaces covered with sorbitan tristearate (see Fig. 5). While for the clean surface the disk of the rheometer would visibly rotate several times, only minor deformations $\gamma < 0.4\%$ and the typical viscoelastic responses were observed for the surfactant-covered surfaces, including a phase of steady flow ($\partial\gamma/\partial t = \text{constant}$) and partial relaxation of the strain after the strain pulse has decayed back to zero. Performing a stress pulse as shown in Fig. 5 on a clean water surface will result in a completely different flow situation where deformations of much higher magnitudes will be measured.

3.3 Stress relaxation tests

A stress relaxation experiment performed with sorbitan tristearate at the interface between κ -carrageenan and silicone oil is shown in Fig. 6. The response of the interfacial relaxation modulus $G(t) = \tau(t)/\gamma^+$ to a step function of the strain to $\gamma^+ = 1.2\%$ at time $t = 0$ was measured.

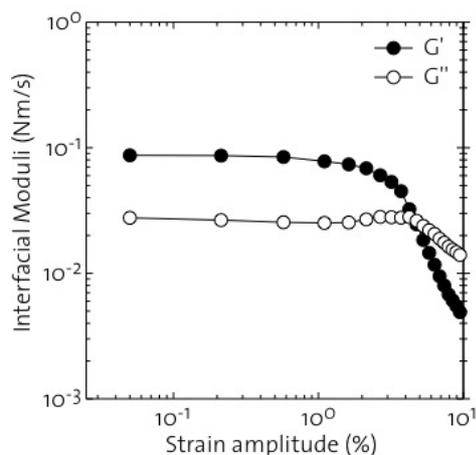


Figure 3. Strain sweep experiment with sorbitan tristearate ($0.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) at the κ -carrageenan/air interface. (oscillation frequency 1 s^{-1} , Temperature 20°C). Labels a-c correspond to the images shown in Fig. 4.

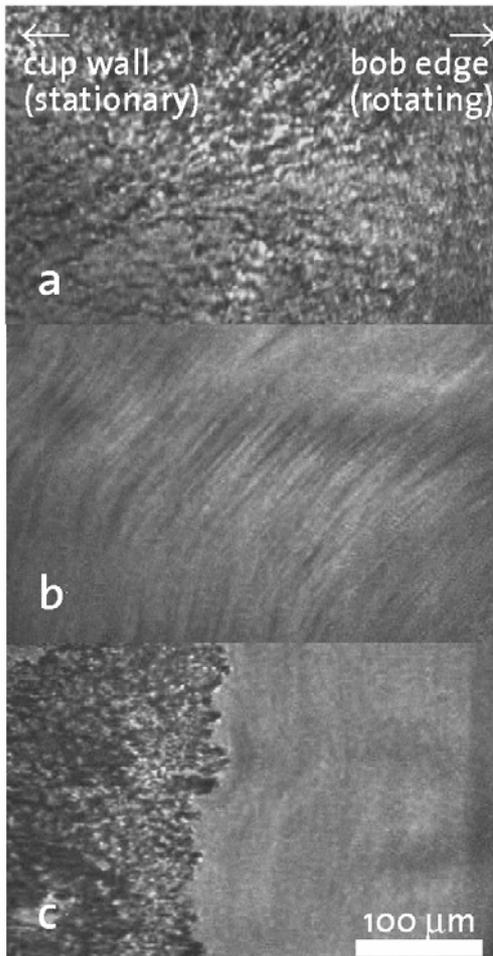


Figure 4. BAM images recorded during the amplitude sweep experiment shown in Fig. 4. (a) taken in the linear viscoelastic regime, (b) fracture of the film at a strain of $\gamma = 3.5\%$ and (c) inhomogeneous flow pattern with an intact film on the left-hand side and debris of the ruptured film flowing in the reduced shear gap on the right-hand side.

3.4 Dilatational rheology

Examples from surface pressure relaxation experiments of sorbitan tristearate on pure water are presented in Fig. 7. The transient surface pressure response (time domain) to an area step $\Delta A/A_0 = 5\%$ are shown for two different concentrations, along with the corresponding surface pressure isotherm in the lower part of the figure.

4. Conclusions

It was shown that the rheological response of interfacial films may be obtained in surprisingly good quality even if subphases with viscosities higher than water are used. It should be noted that even with the analysis implemented here only the steady shear/oscillation experiments are based on a fully developed interfacial shear flow. For example, in the creep and relaxation experiments the calculated stresses are transient and should therefore

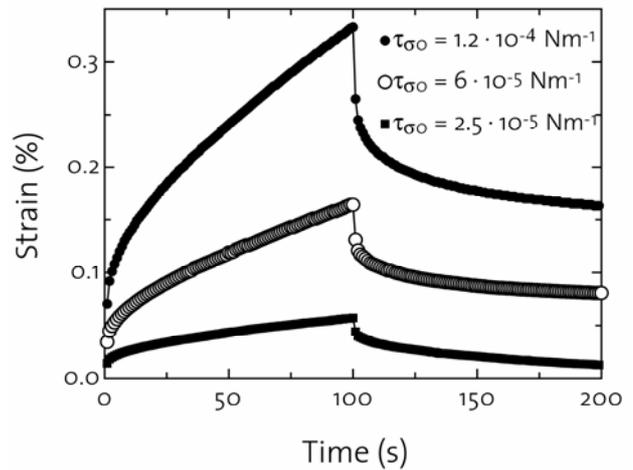


Figure 5. Creep tests – strain response to a stress pulse (a) Clean surface of a κ -carrageenan solution (1% w/w) (b) same subphase covered with sorbitan tristearate ($0.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$) subjected to different interfacial shear stresses.

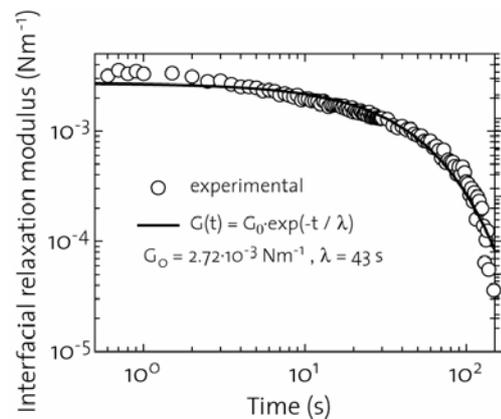


Figure 6. Interfacial stress relaxation from a strain step ($\gamma^+ = 0.8\%$ at $t = 0$ s). Sorbitan tristearate ($\Gamma_m = 0.35 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, interface between 1.5% (w/w) κ -carrageenan and silicone oil). A single mode Maxwell model is shown for comparison.

be treated as effective interfacial stresses. While this is also true for similar tests in 3D rheology, the subphase flow adds a further degree of complexity to this problem. The steady shear flow and oscillatory flow problems have been solved [1-2, 4-6], while methods to calculate the interfacial and bulk flow fields under startup and relaxation conditions are still to be developed.

Acknowledgements

We thank Victor Kusnezov, Jörg Lauger, and Patrick Heyer at Anton Paar – Physica for their support. The Food Process Engineering workshop at ETH was very helpful during the construction of the RheoBAM and oscillating drop apparatus. Vishwa Herle and Verena Schadler at ETH are acknowledged for helpful discussions. This work was supported by the Swiss National Science Foundation (SNF project no. 2100-063976).

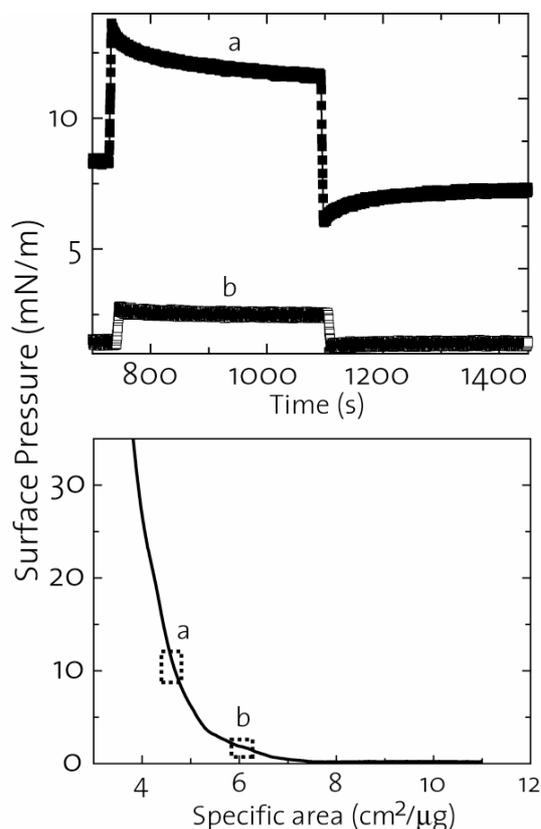


Figure 7. Step relaxation experiments of sorbitan tristearate at different specific surface areas. The upper graph shows the transient surface pressure response to an area step $\Delta A/A_0 = 5\%$. The lower graph is the π -A-isotherm at 20 °C, with the labels a and b indicating the positions at which the relaxation tests were performed.

References

- [1] Edwards, D. A., Brenner, H., Wasan, D. T. *Interfacial Transport Processes and Rheology*. (Butterworth-Heinemann, Stonham MA, 1991).
- [2] Ermi, P., Fischer, P., Windhab, E.J., Kusnezov, V., Stettin, H., Lauger, J. Stress- and strain-controlled measurements of interfacial shear viscosity and viscoelasticity at liquid/liquid and gas/liquid interfaces. *Rev. Sci. Instrum.*, 74, 4916-4924 (2003).
- [3] Lauger, J., Wollny, K., Huck, S. Direct Strain Oscillation: A new oscillatory method enabling measurements at very small shear stresses and strains. *Rheol. Acta*, 41, 356-361 (2002).
- [4] Oh, S.G. and Slattery, J.C. Disk and Biconical Interfacial Viscometers. *J. Colloid Interf. Sci.*, 67, 516-525 (1978).
- [5] Lee, H.O., Jiang, T.S., Avramidis, K.S. Measurements of Interfacial Shear Viscoelasticity with an Oscillatory Torsional Viscometer. *J. Colloid Interf. Sci.*, 146, 90-122 (1991).
- [6] Ermi, P., Fischer, P., Heyer, P., Windhab, E.J., Kusnezov, V., Lauger, J. Rheology of Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interfaces with Aqueous and Biopolymer Subphases. *Progr. Colloid Polym. Sci.* (accepted, in press).

[7] Scriven L. E. Dynamics of a Fluid Interface. Equation of Motion for Newtonian Surface Fluids. *Chem. Eng. Sci.* 12, 98-108 (1960).

[8] Henon, S., Meunier, J. Microscope at the Brewster Angle: Direct Observation of First-Order Phase Transitions in Monolayers. *Rev. Sci. Instrum.* 62(4), 936-939 (1991).

[9] Honig, D., Mobius, D. Direct Visualization of Monolayers at the Air-Water Interface by Brewster Angle Microscopy, *J. Phys. Chem.*, 95, 4590-4592 (1991).

[10] Fischer, P., Brooks, C. F., Fuller, G. G., Ritcey, A. M., Xiao, Y., and Rahem, T. Phase Behavior and Flow Properties of 'Hairy Rod' Monolayers, *Langmuir*, 16, 726-734 (2000).

[11] Van den Tempel, M., Lucassen-Reynders, E. H. Relaxation Processes at Fluid Interfaces. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 18, 281-301 (1983).

[12] Loglio, G., Tesei, U., Cini, R. Non-equilibrium surface thermodynamics. Measurement of transient dynamic surface tension for fluid-fluid interfaces by the trapezoidal pulse technique. *Colloids Surfaces*, 57, 335-342 .

[13] Monroy, F., Ortega, F., Rubio, R. G. Dilatational rheology of insoluble polymer monolayers: Poly(vinylacetate). *Phys. Rev. E*, 58, 7629-7641 (1998).

[14] Benjamins, J., Cagna, A., Lucassen-Reynders, E. H. Viscoelastic Properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. *Colloids Surfaces A*, 114, 245-254 (1996).

[15] Freer, E. M., Yim, K. S., Fuller, G. G., Radke, C. J. Interfacial Rheology of Globular and Flexible Proteins at the Hexadecane/Water Interface: Comparison of Shear and Dilatation Deformation. *J. Phys. Chem. B*, 108, 3835-3844 (2004).

[16] Boussinesq, M. J. Sur l'existence d'une viscosite superficielle, dans la mince couche de transition separant un liquide d'un autre fluide contigu. *Ann. Chim. Phys.*, 29, 349-357 (1913).

Interfacial shear rheology of protein and surfactants at the Gas/Liquid and Liquid/Liquid interface

Jörg Läger, Victor Kusnezov, Patrick Heyer

Anton Paar GmbH, Ostfildern, Germany

Phone: +49-711-72091-0, info.de@physica.anton-paar.com, www.anton-paar.com

Abstract: The knowledge about the interfacial behavior of surfactants, proteins and their mixtures is of great importance in a wide range of application such as food processing, biotechnology, biomedical engineering, cosmetics, pharmaceuticals, oil drilling, etc. Emulsification processes and emulsion stability for example are determined by drop break-up and coalescence. Beside the hydrodynamics of the bulk liquids, these local events are also widely controlled by the transport properties and the rheology of the interface between the drops and the continuous phase.

Interfacial shear rheology is presented as a method for the characterization of small molecular surfactants as well as proteins absorbed at the air/water and oil/water interface. The Interfacial Rheology System (IRS) from Anton Paar combines the well-established properties of a commercial state-of-the-art research rheometer with a newly developed interfacial rheology cell based on a bi-cone geometry. This bi-conical disk rheometer allows the measurements of steady state and transient interfacial shear viscosities as well as elastic properties of interfacial films and layers. The edge of the disk is located in the interfacial region between two immiscible liquids or at the surface of a single liquid.

The influence of the bulk phase contribution is taken care of by a full hydro-dynamical analysis of the flow field for a bi-cone geometry allowing a quantitative determination of the relevant interfacial rheological properties, like the interfacial shear viscosity or the interfacial storage and loss modulus.

Since the IRS is based on a standard rotational rheometer all tests such an instrument can perform are available for testing with the bi-conical disk as well. Therefore beside the determination of a shear rate dependent interfacial viscosity in a steady shear rate experiment more complex rheological tests like stress relaxation, creep and creep recovery, and oscillatory measurements are possible.

Keywords: Rheology, IRS, interfacial shear rheology, oil/water and air/water interface bi-cone geometry, protein layer, surfactants.

1. Introduction

The interfacial shear rheology of surfactants and macromolecules absorbed at liquid/liquid and gas/liquid phase boundaries is relevant in a wide range of application such as multiphase fluid processing and foam and emulsion stability [1]. A variety of rheometer designs for the measurements of interfacial shear viscosity have been proposed over the last decades. Most interfacial shear rheometer can be divided in two classes:

Indirect shear rheometers: The displacement of tracer particles placed at the interface is recorded and evaluated using image analysis (Deep channel and knife-in-wall rheometers). These rheometers offer high sensitivity at low interfacial viscosities [2]. However the need to introduce and observe tracer particles makes measurements with all channel type rheometers difficult and time-consuming.

Direct shear rheometers: The torque or the rotational speed is directly measured by locating a disc directly in the interface. This category includes rotating disk geometries (suitable for liquid/liquid and gas/liquid interfaces) and knife-edge or ring geometries (limited on air/water interface). A sensitive stress-controlled rheometer in which a needle is positioned at the interface and set in

oscillatory motion by a magnetic field has been developed by Brooks and Fuller [3]. This device allows control of the surface pressure of an insoluble monlayer with a Langmuir film balance.

2. Method

The Physica Interfacial Rheology System (IRS) combines the well-established properties of a commercial research rheometer (Physica MCR from Anton Paar) with a newly developed interfacial rheology cell based on a bi-cone geometry.

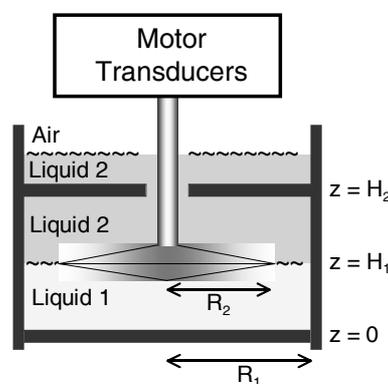


Fig. 1: Schematic presentation of the bi-cone geometry

The edge of the disk is located in the interfacial region between two immiscible liquids or at the surface of a single liquid as shown in Fig. 1.

The bi-cone geometry is rigidly coupled to the motor and the transducer of a rheometer. The disk is rotating or oscillating at a controlled torque or rotational speed while the cup remains stationary. The stresses and deformation in interfacial rheology are significantly smaller than in bulk rheology. By using a low friction air bearing supported electronically communicated motor (EC motor) in combination with the direct strain oscillation (DSO) method, the rheometer is able to measure interfacial properties. The exact position of the measurement geometry can be found with the help of the normal force sensor of the instrument. This bi-conical disk rheometer allows measurements of steady state and transient interfacial shear viscosities as well as elastic properties of the interfacial films and layers.

The influence of the bulk phase contribution is taken care of by a full hydro-dynamical analysis of the flow field for the bi-cone geometry, allowing a quantitative determination of the relevant interfacial rheological properties, like the interfacial shear viscosity or the interfacial storage and loss modulus. This numerical approach is important to get absolute interfacial rheological properties. Most previous methods neglect or approximate the influence of the bulk phase.

Since the IRS is based on a standard rotational rheometer all tests such an instrument can perform are available for testing with bi-conical disk as well. Therefore beside the determination of a steady shear rate experiment, more complex rheological tests like stress relaxation, creep recovery or oscillatory measurements are possible. The high sensitivity with respect to small torques of the rheometer allows measurements on interfacial films at the oil/water as well as on the air/water interface.

3. Experimental setup

3.1 Bi-cone geometry and positioning

The mechanical platform is a standard research rheometer (Physica MCR from Anton Paar). The bi-conical disk is coupled to the top driven motor and the torque and normal force unit. The measuring cell consists of a glass cup fixed to the bottom part of the rheometer. The inner cup radius is 40 mm, the height 45 mm and there is a small recess machined in the middle of the cup to minimize meniscus formation. An insulation jacket covers the entire cell and the temperature can be controlled via peltier temperature controlled bottom plate, where the cup is screwed on. The bi-cone geometry has a radius of 34,14 mm and a cone angle of $2 \times 5^\circ$. For positioning of the disk the normal torque sensor is used. The zero vertical gap position is determined in the empty cell. In order to bring the disk to the position in the interface, only the lower fluid is filled into the cup and then position of the lower fluid is detected by

moving the disk towards the surface while measuring the normal force.

As long as the disk is completely in air the normal force is zero, but when the top of the bi-cone touches the interface, the normal force increases. This point of contact is the height of the lower fluid (Fig. 2). Once the height of the lower fluid is detected, the position in the interface can be calculated by adding the known volume of the bi-cone geometry. The result of this calculation is the position, where the edge of the disk is exactly in the interface. After positioning, a film can be spread or the liquid can be covered with oil.

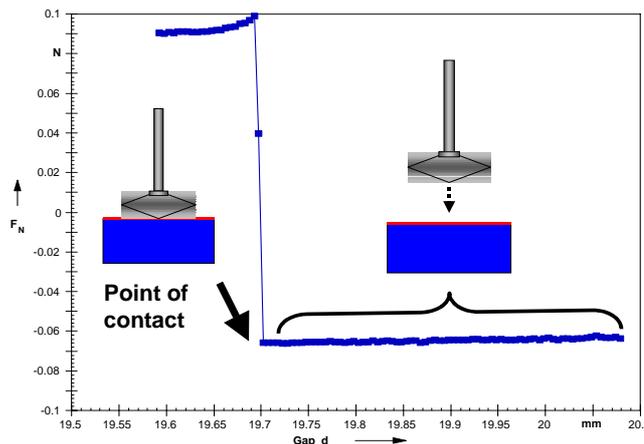


Fig. 2: Positioning of the bicone using normal force

3.2 Motor system and control unit

In interfacial rheology very small torques and angular deflections are involved. Therefore friction in the motor must be minimized. In rheometers using traditional dc motor, the dc current is applied by brushes causing mechanical friction and limiting the lower torque range. In order to avoid mechanical friction an electronically commutated (EC) motor and air bearing is used in the Physica MCR rheometer [4]. It allows adjusting the torque very fast without any overshoot.

Furthermore Direct Strain Oscillation (DSO), a new oscillatory method is very useful for interfacial measurements. DSO improves the strain-controlled oscillatory measurements by adjusting the strain directly within a single oscillation cycle [5]. It measures the strain amplitude and adjusts the stress amplitude, until the desired stress is reached. This method has several advantages for normal rheology but especially for interfacial rheology: (i) The requested strain is set right from the first oscillation cycle. (ii) DSO controls the position, so that there is no additional drift as in the conventional oscillation. An additional rotational drift might destroy weak structures. (iii) Measurements at very low torques are possible using DSO.

3.3 Analysis

An analysis after every measurement is necessary to determine the interfacial properties as interfacial viscosity and interfacial moduli. The analysis calculates the influence from bulk liquid and covering liquid on the raw data and gives as result the real interfacial parameter. For calculating the analysis an infinitely flat plate is assumed and the results are adapted then to the bi-conical geometry. The analysis is based on the theory of Oh and Slattery [6] containing several assumptions. The details of the analysis method have been described previously [7].

4. Application

In this section the broad range of interfacial rheological information accessible using the bi-cone geometry design and the different operation modes of the rheometer are presented.

4.1 Materials

Two different types of interfacial film have been examined:

Spread film: Sorbitan tristearate (Span 65, trioctadecantyl ester of sorbic acid), a technical surfactant purchased from Fluka, is insoluble in water. Therefore it was dissolved in hexane and ethanol (8:2) and then spread onto the empty water surface. As soon as the solvent was evaporated an interfacial film has been build. Different concentrations of Span 65 have been used.

Absorbed film: Ovalbumin (albumin from hen egg white) purchased from Fluka has been prepared by dissolving in phosphate buffer (ionic strength 10 mM, pH 6,9) and then heated to 68°C during 60 min. After cooling down the sample was loaded into the cup and waited until the dissolved protein absorbed at the interface. The concentration used concentration of ovalbumin was 100mg/l. For covering the protein solution hydrogenated poly-1-decene oil from (Nexbase 2004FG) has been used.

4.2 Experiments

Spread film water/air interface: Span 65

Fig. 3 shows the film building process of a spread Span 65 surfactant film in details. At the beginning there is the empty water surface, which has no measurable structure and shows purely viscous behavior. After spreading the surfactant and the evaporation of the solvent, film building can be monitored. Due to links between the surfactant molecules a network structure starts to build up. This network is getting stronger by increasing the links. In the end of this process a constant plateau with $G' > G''$ is reached.

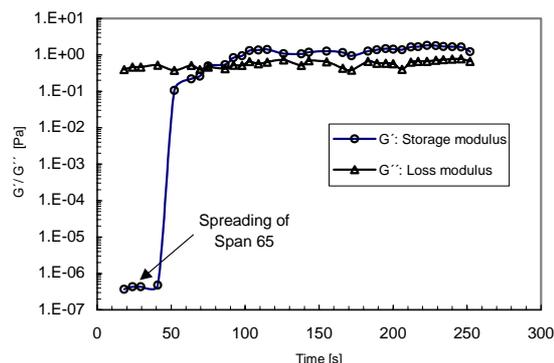


Fig. 3 Film building of Span 65 measured in oscillation (Strain constant: 0.1%, angular frequency constant: 10 s^{-1})

A strain amplitude sweep experiment was performed in oscillation mode to study possible fractures in the Span 65 film. As seen in Fig. 4 Span 65 builds an elastic film ($G' > G''$), and the measured moduli are independent of the oscillation up to a strain of 1%. Thus it seems that despite the high values of G' and G'' the Span film is still a weak structured film.

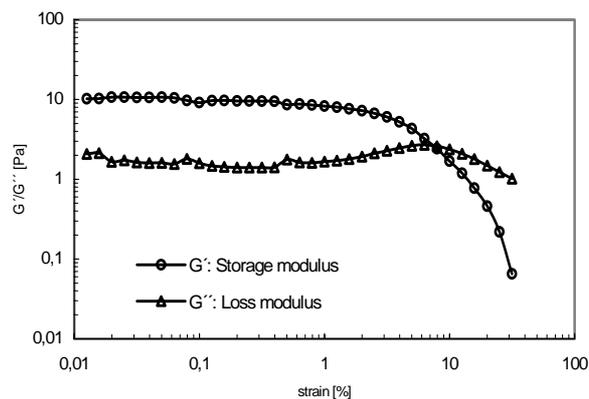


Fig 4: Amplitude sweep of a Span 65 surfactant film

The apparent interfacial shear viscosity over a wide range of shear rates is shown in Fig. 5. The Span 65 film shows shear thinning behavior until a shear rate of 10 s^{-1} . Then the viscosity increases due to turbulences in the interfacial shear flow. To confirm that this behavior does not reflect a signal from the sample, a measurement at the empty surface was performed. For low shear rates no significant signal could be detected, because the bi-cone geometry is not sensitive enough, whereas at higher shear rates the turbulences occur as well.

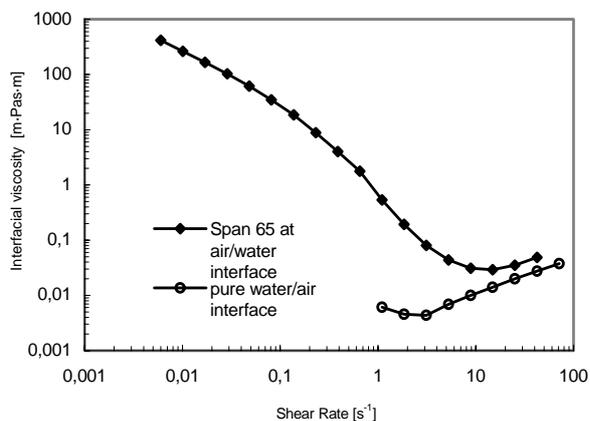


Fig. 5: Viscosity curve of Span 65 covered and pure water/air interface.

Span 65 is lipophilic molecule (HLB value 2.1). This is the reason why the conditions at the interface can be altered dramatically by applying a small drop of oil. Fig. 6 shows that as soon as a drop of oil has been applied on the surfactant layer the strength of structure decreases. The structure does not break down because at the used concentration of Span 65, there are still enough molecules left to build a measurable layer after covering the first oil drop with surfactants. When a second oil drop is applied on the interfacial film the structure breaks down immediately. Due to the low HLB value of the Span 65 molecules they are more addicted to oil then to water so that they cover the oil drop until it is fully covered. After covering the second oil drop there are not enough molecules left to build a layer. Therefore the structure breaks down.

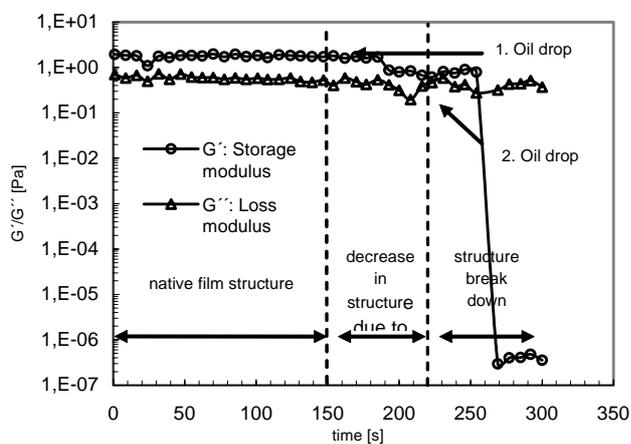


Fig. 6: Structure change due to oil drops measured in oscillation (Strain: 0.1% angular frequency: 10 s^{-1})

Absorbed films water/oil interface: Ovalbumin

Absorbed films of ovalbumin are known to exhibit strong aging effects over time scales as long as several days. Interfacial shear rheology provides a sensitive tool to study aging kinetics which can be affected by numerous parameters such as diffusion and adsorption behavior, rearrangement, physical

gelation, secondary absorption and S-H to S-S exchange occurring once the interface is covered with proteins [7].

A representative protein film building can be seen in Fig. 7. Several hours after the start of the measurement a plateau of constant viscosity is reached. From then on only minor changes in viscosity can be observed.

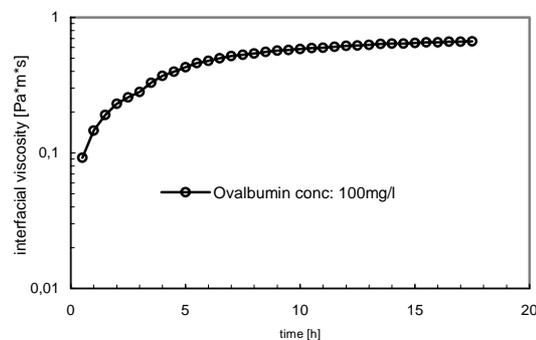


Fig.7: Aging of a protein solution at the oil/water interface.

As soon as the viscosity plateau is reached, the structural strength is measured performing an amplitude sweep. The data from this experiment are presented in Fig. 8 and show that the structural strength in the protein film is high. This is related to cross linkings between the protein molecules. Heating of protein molecules, as done in the sample preparation, leads to changes in conformation of the molecules. Due to these changes more possible binding sites occur and this again makes more cross linkings and a higher structural strength possible. For comparison results for a pure oil/water interface, are plotted in Fig. 8 as well. The pure oil/water interface can only be measured as mixture of both viscosities. A big difference between the pure oil/water interface and the elastic film of the protein layer can be seen.

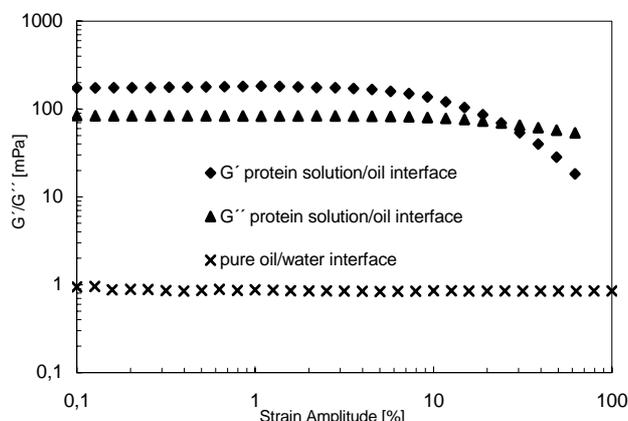


Fig.8: Structural strength of a protein layer measured in an amplitude sweep. (Angular frequency 10 s^{-1})

5. Discussion

Although the interfacial rheometer is based on a relative simple design, its strength is the availability of a wide range of different types of experiments available. The bi-conical bob may be used at the surface of a single liquid or between two immiscible liquids. The low friction air bearing supported EC motor drive and the DSO method are requirements for good results in interfacial rheology. The full hydro-dynamical analysis of the flow field in the interface, gives the real interfacial parameters, in case where the influence of the phases cannot be neglected.

Various spread and absorbed films could be examined easily using the Interfacial Rheology System. Different rheological test types reveal information on the visco-elastic properties of interfacial films. The sensitivity of the presented instrument is high enough to obtain reliable and reproducible results if a layer with a certain structural strength is present.

6. Acknowledgments

The authors thanks Phillip Erni working at the laboratory of food process engineering for some of the data, which are presented in this article.

7. References

- [1] D. A.. Edwards, H. Brenner, D.T. Wasan, *Interfacial Transport Processes and Rheology*. Butterworth-Heinemann, (1991)
- [2] R. Nagaran and D.T. Wasan, *Rev Sci. Instrum.* 65 2675 (1994)
- [3] C. F. Brooks, G. G. Fuller, C.W. Frank and C. R. Robertson, *Langmuir* 15, 2450 (1999)
- [4] J. Lauger and S. Huck, in *Proceedings to the XIIIth International Congress on Rheology*, Cambridge University Press, Cambridge, U.K. (2000)
- [5] J. Lauger K. Wollny and S. Huck, *Rheol. Acta* 41, 356, (2002)
- [6] S. G. Oh and J.C. Slattery, *J. Colloid Interface Sci.* 146, 90 (1991)
- [7] P. Erni, P. Fischer, E.J. Windhab, V. Kusnezov, H. Stettin. *J. Lauger. Rev. Sci. Instr.* 74 (11), 4916-4924 (2003)

Adsorption et rhéologie interfaciale de complexes polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée.

Cécile Monteux^o, Olivier Anthony^{*}, Gerald Fuller⁺, Claudine Williams[#], Vance Bergeron^o

^o *Ecole Normale Supérieure de Lyon*

^{*} *Rhodia Recherche, Aubervilliers*

⁺ *Stanford University, USA*

[#] *Collège de France, Paris*

Résumé : Nous avons mesuré les propriétés de rhéologie interfaciale en cisaillement et en dilatation de complexes polyélectrolyte-tensioactif de charge opposée adsorbés à l'interface eau-air. Près de la zone de précipitation des complexes, on observe un maximum de l'adsorption, et des modules G' et G'' de surface en cisaillement. La couche formée semble avoir une structure semi-solide de type gel mou. Les résultats obtenus en rhéologie de surface en dilatation semblent être dominés par la dynamique d'échange de matière entre le volume et l'interface eau-air.

Abstract : We have measured the surface rheological properties (in a dilatational as well as a shear geometry) of oppositely charged polyelectrolyte surfactant complexes adsorbed at the air-water interface. Close to the precipitation zone, we observe a maximum of the adsorbed quantity, as well as a maximum of the surface elastic shear moduli. The adsorbed layer seems to have a weak gellike structure, which rigidity increases as the logarithm of time. Surface dilatational results seem to be dominated by the rate of diffusional exchange of matter between the bulk phase and the surface.

Mots-clé : rhéologie de surface, dilatation, cisaillement, interface eau-air, adsorption, complexes polyélectrolyte-tensioactifs.

1. Introduction

Les mélanges de polyélectrolytes et de tensioactifs sont utilisés dans de nombreuses formulations détergentes, alimentaires, ou cosmétiques. En particulier, les mélanges de tensioactifs et de polyélectrolyte de charge opposée peuvent former des complexes très hydrophobes ayant une tendance à précipiter, mais également à s'adsorber aux interfaces hydrophobes, et à stabiliser les films de savon [1-3]. Le but de cette étude est d'étudier l'adsorption de ces complexes à l'interface eau-air, et de caractériser leur comportement mécanique à l'aide de la rhéologie interfaciale. Pour cela, nous utilisons un tensioactif cationique (dodecyltriméthyl ammonium bromide, $C_{12}TAB$) et un polyélectrolyte anionique, le polystyrène sulfonate, (PSS - $M_w = 43000$ g/mol). Nous étudions tout d'abord l'adsorption de ces complexes PSS/ $C_{12}TAB$ à l'aide de l'ellipsométrie, puis nous présentons des résultats concernant les propriétés rhéologiques de cisaillement des couches formées à l'interface eau-air.

2. Partie expérimentale

2.1. Ellipsométrie

Les mesures sont faites à l'aide d'un ellipsomètre à modulation de phase à l'angle de Brewster de l'eau (53.5°). On mesure l'ellipticité, qui est une fonction de l'indice de réfraction de la couche adsorbée et de son épaisseur. Comme l'indice de réfraction de la couche formée n'est pas connu, nous reportons ici les valeurs d'ellipticité.

2.2. Rhéologie de surface en cisaillement

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques de surface en cisaillement à l'aide d'un rhéomètre de surface à force imposée, mis au point par Fuller et al. [4]. Le principe est de faire osciller une aiguille magnétique flottant à la surface de l'eau, à l'intérieur d'un canal en verre, à l'aide de bobines de Helmholtz. Le déplacement de l'aiguille est repéré à l'aide d'un capteur CCD sur lequel est projetée l'ombre de l'aiguille. En mesurant l'amplitude du déplacement de l'aiguille par rapport à la force imposée, ainsi que

le déphasage, on peut en déduire G' et G'' les modules de stockage et de perte de surface en cisaillement.

2.3. Rhéologie de surface en dilatation

La technique utilisée est celle de la goutte pendante oscillante. Il s'agit de faire osciller une goutte de liquide à étudier et de mesurer la tension de surface γ , ainsi que l'aire A de la goutte en fonction du temps. Le module élastique de surface est défini comme la variation de la tension de surface par rapport au pourcentage de déformation de l'interface.

3. Résultats et discussion

3.1. Ellipsométrie [5]

La Figure 1 représente les variations de l'ellipticité mesurée en fonction de la concentration en tensioactif, à une concentration fixée à 2.4 mM en monomères de PSS. Lorsque l'on augmente la concentration en tensioactif, on observe une augmentation d'ellipticité mesurée. Ce résultat est consistant avec la formation de complexes polyélectrolyte-tensioactif de plus en plus hydrophobes s'adsorbant massivement à l'interface eau-air.

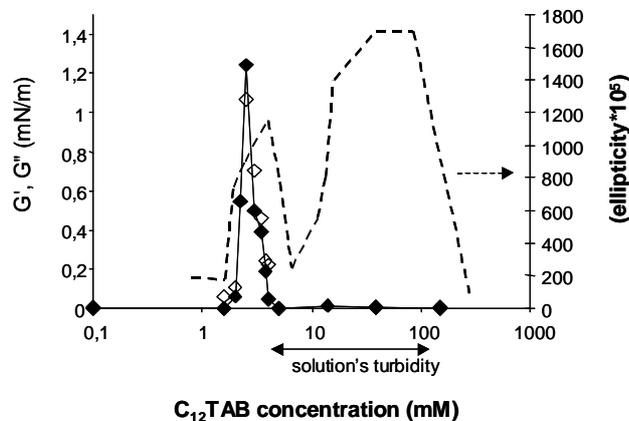


Figure 1 : Ellipticité (tirets) et modules de surface en cisaillement G' (losanges pleins) G'' (losanges ouverts) en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$, pour une concentration en monomères de PSS égale à 2.4 mM.

Puis, lorsque ces complexes deviennent insolubles, ils précipitent et l'on mesure une chute de l'ellipticité signifiant que les complexes se désorbent partiellement de l'interface. A des concentrations supérieures en tensioactifs (entre 20 et 80 mM), ces précipités insolubles peuvent être ressolubilisés partiellement et s'adsorbent à nouveau à l'interface eau-air. Cela se traduit par une augmentation

spectaculaire de l'ellipticité. Enfin, pour des concentrations en tensioactifs atteignant 100 fois la CMC, les complexes sont complètement ressolubilisés dans la solution, et l'interface est saturée par une monocouche de tensioactifs : il en résulte que l'ellipticité retrouve des valeurs caractéristiques des solutions de tensioactifs purs.

3.2. Rhéologie de surface en cisaillement [6]

La Figure 1 représente les modules G' et G'' mesurés en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$, pour une concentration en PSS fixée à 2.4 mM. On note que G' et G'' atteignent un maximum à une concentration en $C_{12}TAB$ de 2.4 mM, pour laquelle le ratio des concentrations de tensioactifs et de monomères de PSS est égal à 1. On remarque également que le maximum de G' , G'' est observé dans la même zone que le premier maximum d'ellipticité. Ce résultat est consistant avec la formation d'une couche dense en molécules de complexes $C_{12}TAB/PSS$, très hydrophobes à l'interface eau-air. Au sein de cette couche, les enchevêtrements entre molécules de complexes, ainsi que les liaisons hydrophobes intra- et inter-moléculaires peuvent être à l'origine de cette augmentation de la rigidité de la couche. Cependant, les valeurs de G' et G'' sont inférieures à ce qui a été mesuré pour des protéines globulaires, ou couches d'élastomères polymérisés par UV en surface [7-8].

Nous avons effectué des mesures complémentaires de fluage, lors desquelles une force magnétique soudaine est appliquée à l'aiguille, et le déplacement de l'aiguille magnétique au sein de la surface est mesuré au cours du temps. Les résultats montrent que la couche adsorbée à 2.4 mM de $C_{12}TAB$, a un comportement visco-élastique à temps courts et un comportement purement visqueux à temps longs, soulignant le caractère transitoire et la faiblesse des liaisons mises en jeu au sein de la couche adsorbée.

Enfin, des mesures de vieillissement au cours desquelles les modules G' et G'' sont mesurés au cours du temps pendant plusieurs heures montrent que G' et G'' augmentent de façon logarithmique avec le temps. La couche adsorbée est certainement le siège de réarrangements extrêmement lents au cours desquels la couche se rigidifie. L'ensemble de ces résultats semble montrer que les couches de complexes formées à des concentrations de $C_{12}TAB$ et de PSS égales à 2.4 mM ont une structure de type "gel mou".

Par ailleurs on constate que pour des concentrations en $C_{12}TAB$ comprises entre 20 et 100 mM, G' et G'' restent nuls, ce qui signifie que la couche adsorbée à ces concentrations a une structure plutôt mobile et non enchevêtrée.

3.3. Rhéologie de surface en dilatation

La Figure 2 représente les valeurs des modules de surface en dilatation E' et E'' (triangles pleins et ouverts respectivement) en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$, pour le même système composé de $C_{12}TAB$ et de PSS à 2.4 mM. On observe que E' et E'' atteignent un maximum avec la concentration en $C_{12}TAB$ juste avant les pics d'ellipticité et G' , G'' . Ce résultat étonnant peut être expliqué par une domination des effets de diffusion des complexes du volume vers la surface [6].

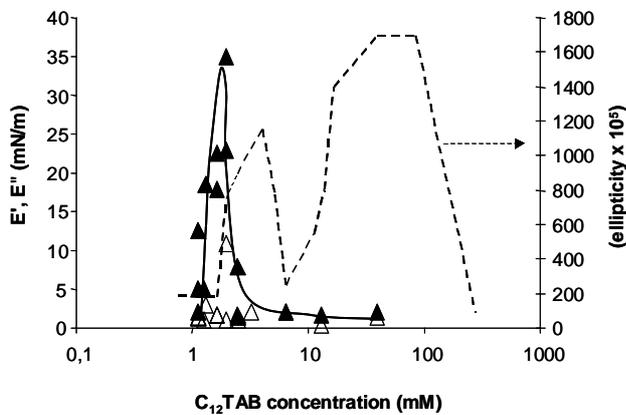


Figure 2 : Ellipticité (tirets) et modules de surface en dilatation E' (triangles pleins) et E'' (triangles ouverts) en fonction de la concentration en $C_{12}TAB$, pour une concentration en monomères de PSS égale à 2.4 mM.

4. Conclusion

Nous avons montré qu'il existe deux zones de concentrations en $C_{12}TAB$ pour lesquelles les complexes PSS/ $C_{12}TAB$ s'adsorbent massivement à l'interface eau-air. Juste avant la zone de précipitation, les complexes forment une couche hydrophobe, visco-élastique dont la rigidité est assurée par des enchevêtrements ainsi que des liaisons hydrophobes entre molécules de complexes. Ces couches vieillissent et se rigidifient lentement au cours du temps. A ces concentrations, le module élastique de surface en dilatation reste faible.

Les couches formées à haute concentration en $C_{12}TAB$ ne montrent pas de propriétés visco-élastiques, signifiant que la couche formée a une structure peu enchevêtrée.

References

- [1] Asnacios, A., Kitzling, R., Langevin, D., *Coll. Surf. A*, 2000, 167, 189-197
- [2] Asnacios, A., Langevin, D., Argillier, J. F., *Eur. Phys. J. B*, 1998, 5, 905-911
- [3] Bergeron, V., Langevin, D., Asnacios, A., *Langmuir*, 1996, 12, 1550-1556
- [4] Brooks, C. et al., *Langmuir*, 1999, 15, 2450-2459,
- [5] Monteux, C., Williams, C. E., Meunier, J., Anthony, O., Bergeron, V., *Langmuir*, 2004, 20, 57-63
- [6] Monteux C, Fuller, G., Bergeron, V., accepté pour publication dans *J. Phys. Chem. B*.
- [7] Freer, E., Yim, K.S., Fuller, G., *J. Phys. Chem. B*, (12), 3835-3844, (2004)
- [8] Brooks, et al., *Langmuir*, 18 (6), 2166-2173, (2002)

The influence of interfacial agents on the morphological processes in polymer blends

E. Van Hemelrijck, P. Van Puyvelde, P. Moldenaers

*Department of chemical engineering, K.U. Leuven, W. de Croylaan 46,
B-3001 Heverlee (Leuven), Belgium*

Abstract: Coalescence, deformation and break-up are investigated in compatibilized blends consisting of polyisoprene (PI) and polydimethylsiloxane (PDMS), using rheological and rheo-optical techniques. The blends are compatibilized with diblock copolymers of PI and PDMS, varying in molecular weight of the blocks and degree of symmetry. In this work, it is shown that droplet coalescence is completely suppressed in compatibilized blends from a critical compatibilizer concentration on, depending on the block copolymer architecture. Evidence is given for the presence of an interfacial relaxation mechanism, in addition to the classical shape relaxation of the droplets. The dependency of this interfacial relaxation time on block copolymer concentration and architecture is investigated systematically. Deformation and break-up of compatibilized droplets is also examined. It is shown that the deformation behaviour as well as the break-up times of compatibilized droplets are influenced by the presence of compatibilizers.

Key words: polymer blends, compatibilization, morphology development

1. Introduction

Compatibilization is often used to create a fine dispersion in immiscible polymer blends and to enhance the adhesion between the blend components. Although the use of compatibilizers is widespread in industrial practice, no detailed scientific understanding of the precise role of the compatibilizer on the various morphological processes in blends is available at present.

The conventional view on the role of compatibilizers in promoting the dispersion of immiscible polymers is based on the reduction of the interfacial tension, which facilitates deformation and break-up of droplets, leading to a finer dispersion. However, experimental evidence has been given that a reduction of the interfacial tension is not the only effect of block copolymers. Phenomena such as coalescence suppression and interfacial viscoelasticity have been identified in compatibilized polymer blends. A recent review on the topic was published by Van Puyvelde *et al.* [1].

2. Materials and Methods

Blends are composed of polyisoprene (PI) and polydimethylsiloxane (PDMS). They show no significant shear thinning or normal stresses under the experimental conditions used here. The interfacial tension between the components has been reported to be 0.0032 N/m [2]. The compatibilizers are diblock copolymers of PI and PDMS, synthesized by sequential anionic copolymerisation at the University of Minnesota. Four different compatibilizers, denoted BCP1, BCP2, BCP3 and

BCP4 have been used in this study. The molecular weight characteristics of the block copolymers are listed in Table 1.

Name	Mw block	PI	Mw PDMS block
BCP1	11000		9500
BCP2	26000		27000
BCP3	18000		2000
BCP4	29000		90000

Table 1: Molecular characteristics of the block copolymers

Blends are prepared by mixing the desired amount of compatibilizer into the dispersed phase and then blending this mixture into the matrix phase. The blends used in the rheological experiments, contain 10% of the dispersed phase, being either PDMS or PI. The blends used in the rheo-optical measurements have 1% of dispersed phase. The amount of block copolymer is quoted relatively to the dispersed phase. It has been verified that the mixing procedure did not affect the experimental results.

Coalescence experiments are performed using a Rheometrics Dynamic Stress Rheometer with a 25 mm/0.1 radian cone and plate geometry at 23°C. At this temperature the viscosity ratio of the components is nearly unity. Samples are first subjected to a preshear of 4.8 s^{-1} until steady state is reached (3000 strain units). Subsequently, the shear

rate is decreased to 1.2 s^{-1} . The evolution of the morphology at this lower shear rate is monitored by interrupting the shear flow periodically and performing dynamic measurements at 25% strain. It has been verified that all measurements are in the linear viscoelastic region and that the morphology is not altered during dynamic measurements or over several hours under quiescent conditions.

To study the deformation and break-up of droplets, samples were subjected to a low shear rate (1.2 s^{-1}) until a steady state morphology was obtained after which the shear rate was suddenly increased (4.8 s^{-1}). Rheological experiments – monitoring the evolution of the transient shear and normal stresses N_1 – are performed at 23°C using a Rheometrics ARES Rheometer with a 25 mm/0.1 radian cone and plate geometry. Small angle light scattering (SALS) experiments have been performed to verify the results obtained with the rheological experiments.

3. Results and Discussion

3.1 Coalescence

Figure 1 shows a typical G' -curve for an uncompatibilized 10/90 PDMS/PI blend and a 0.1% compatibilized blend (BCP1). The uncompatibilized blend shows the relaxation ‘shoulder’ reflecting the shape relaxation time t_s of the droplets. G' of the compatibilized blend shows a special relaxation spectrum: in addition to the shape relaxation, a second relaxation shoulder appears at lower frequencies. This slow relaxation process (t_β) is an interfacial relaxation process similar to the results of Jacobs et al. [3].

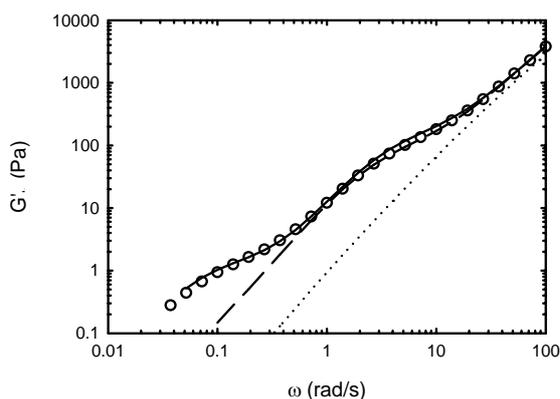


Figure 1: Storage modulus for a 0.1% compatibilized blend (BCP1) after a preshear of 4.8 s^{-1} (open symbols). The dashed line represents G' for the corresponding uncompatibilized blend. The full line is the fit with the Palierne model. The component contribution to G' (Dickie) is also added (dotted line).

The experimental data of figure 1 can be fitted with the Palierne model [4] taking into account a non-isotropic interfacial tension due to block copolymer concentration gradients. From the fitting, the shape

relaxation time t_s and the interfacial relaxation time t_β can be determined.

In Figure 2, G' of the 0.1% compatibilized blend is shown after shearing at 4.8 s^{-1} and after shearing for a long time at 1.2 s^{-1} . It can be seen that the high frequency shoulder shifts to lower frequencies while shearing at 1.2 s^{-1} . The location of the low frequency shoulder remains essentially the same. By comparing G' for the 0.05% and the 0.1% compatibilized blend after the same shear history, it can be seen that the low frequency shoulder shifts to higher frequencies for increasing block copolymer concentrations. One can conclude that the interfacial relaxation time decreases when the concentration of added diblock increases. At a certain concentration of block copolymer the two distinct shoulders in the G' -curve will appear as one, but the data can still be fitted by the non-isotropic Palierne model.

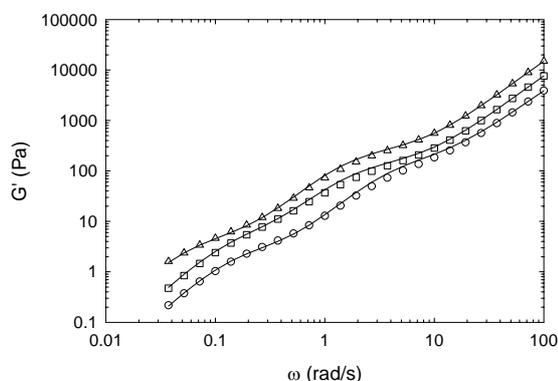


Figure 2: G' of a 0.1% compatibilized blend: after a preshear at 4.8 s^{-1} (○); after shearing at 1.2 s^{-1} (□) until steady state (x2). G' of a 0.05% compatibilized blend after shearing at 1.2 s^{-1} (△) until steady state (x4). The full lines result from fitting the data with the Palierne model.

Figure 3 shows t_s and t_β during a coalescence experiment for a 10/90 PDMS/PI blend compatibilized with different amounts of BCP1. It can be seen that t_s increases with strain for the lowest concentrations of BCP1. However, above a certain compatibilizer concentration, the increase becomes less pronounced, which is typical for coalescence suppression. t_β turns out to be independent of the coalescence time. However, a strong dependence on the compatibilizer concentration can be noted. An increasing concentration leads to a decrease in t_β .

Figure 4 shows the effect of the molecular weight of the blocks and their degree of symmetry on the coalescence and the interfacial relaxation time t_β , for a blend compatibilized with 0.5% of BCP1, BCP2 and BCP3. It should be mentioned that an equal weight percentage of block copolymer does not

mean that there is also an equal coverage of the droplets with block copolymer.

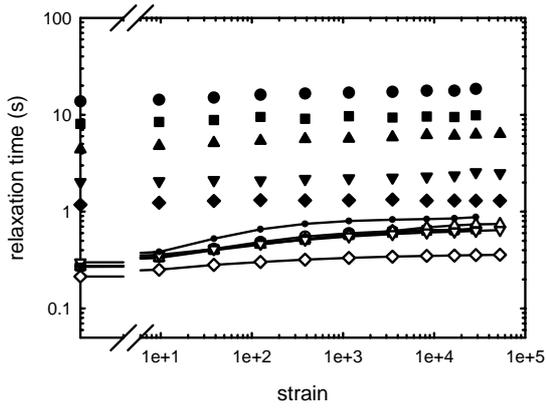


Figure 3: Evolution of the relaxation times t_s (open symbols) and t_β (filled symbols) of 10/90 PDMS200/PI blends compatibilized with different loadings of BCP1: 0.05% (○), 0.1% (□), 0.2% (△), 0.5% (▽), 1% (◇). The evolution of t_s of the uncompatibilized blend (black dots) is added as a comparison; viscosity ratio $p = 1$.

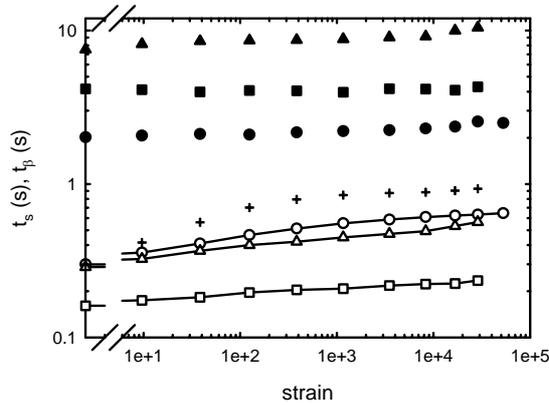


Figure 4: Evolution of the shape relaxation time t_s (open symbols) and the interfacial relaxation time t_β (closed symbols) of 10/90 PDMS200/PI blends compatibilized with 0.5% of BCP1 (○), BCP2 (□) and BCP3 (△). The evolution of t_s of the uncompatibilized blend (+) is added for comparison; viscosity ratio $p = 1$.

Figure 4 clearly shows that coalescence suppression depends on the block copolymer architecture. When 0.5% of block copolymer is added, coalescence is almost completely suppressed in the blend with the block copolymer with the highest overall molecular weight (BCP2). In the blends with the lower molecular weight block copolymers (BCP1 and BCP3) there is still coalescence and the t_s -evolution is almost the same.

From figure 4 it can also be seen that also t_β depends on the block copolymer architecture. For the same amount of added block copolymer the two symmetric block copolymers (BCP1 and BCP2) have the shortest relaxation time; the higher the overall molecular weight of the symmetric block

copolymer the longer the relaxation time. Although the asymmetric block copolymer (BCP3) has an overall molecular weight that is the same as the molecular weight of BCP1, t_β is clearly longer. This graph indicates that not only the molecular weight of the blocks, but also the degree of symmetry of the diblock plays an important role in the interfacial relaxation process.

In figure 3 and 4 it can be seen that t_β is essentially constant as a function of strain. The physical origin of t_β , the interfacial relaxation time, is not clear yet. Van Hemelrijck *et al.* [5] verified two possible hypothesis to explain the presence of t_β in compatibilized blend systems. When applying a shear flow to a compatibilized blend, block copolymers at the interface can be redistributed over it and block copolymer concentration gradients can develop. The relaxation of these gradients by diffusion from zones of high concentration to zones with a lower concentration can be the origin of the interfacial relaxation. However, it was shown that the time needed to relax concentration gradients by this mechanism is probably longer than the ones observed experimentally. Another possibility is the relaxation of the concentration gradients by Marangoni stresses. Marangoni stresses are tangential stresses that point from zones with a low interfacial tension to zones with a high interfacial tension. Since block copolymer gradients can induce interfacial tension gradients, Marangoni stresses can possibly induce the interfacial relaxation. In both cases (diffusion and Marangoni stresses) both the interfacial coverage with block copolymers and the droplet radius will affect the relaxation time.

More precisely, t_β will be inversely proportional with the interfacial coverage c_0 and proportional with the droplet radius R_v [5]. The interfacial coverage can be written as:

$$c_0 = \frac{z\rho_d R_v N_A}{300M_{w,bcp}} \quad (1)$$

where z is the weight percentage of block copolymer added, relative to the amount of dispersed phase. ρ_d (kg/m^3), N_A (1/mole) and $M_{w,bcp}$ (kg/mole) are the density of the dispersed phase, the Avogadro number and the molecular weight of the block copolymers, respectively. From this equation it is clear that for systems compatibilized with different concentrations of a particular block copolymer, an inverse proportionality between the interfacial relaxation time t_β and the fraction of block copolymer added can be expected. Consequently, the comparison between different block copolymers in terms of t_β will be made as a function of the ratio c_0/R_v .

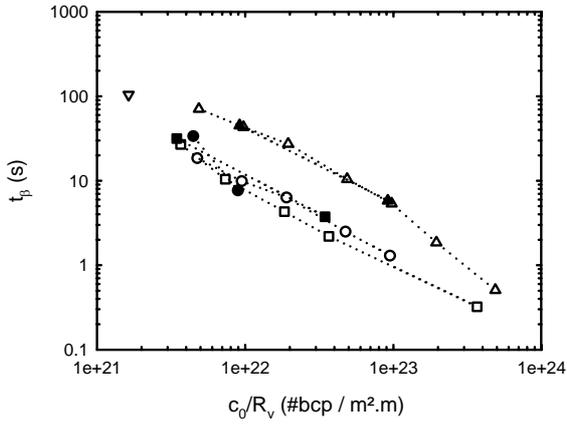


Figure 5: Interfacial relaxation time t_β for different compatibilized PI/PDMS200 blend systems with PI the matrix phase (open symbols) and PDMS200 the matrix phase (closed symbols). The blends ($p=1$) are respectively compatibilized with BCP1 (O), BCP2 (\square), BCP3 (\triangle) and BCP4 (\diamond).

Figure 5 contains the interfacial relaxation time t_β , plotted as a function of c_0/R_v for the 10/90 PDMS200/PI blends and the 90/10 PDMS200/PI blends, compatibilized with BCP1, BCP2, BCP3 and BCP4. It is clear from figure 5 that all interfacial relaxation times for a particular block copolymer lie on a decaying straight line when the block copolymer fraction (z) is varied and all the other variables are kept constant. This line has a slope of -1 in a log-log plot. Another observation from figure 5 is that t_β increases for an increasing degree of anisotropy of the block copolymer. This seems to indicate that there is a relation between t_β and the block copolymer architecture. The degree of anisotropy δ of a block copolymer can for example be expressed as:

$$\delta = \frac{M_{w, \text{shortblock}}}{M_{w, \text{longblock}}} \quad (2)$$

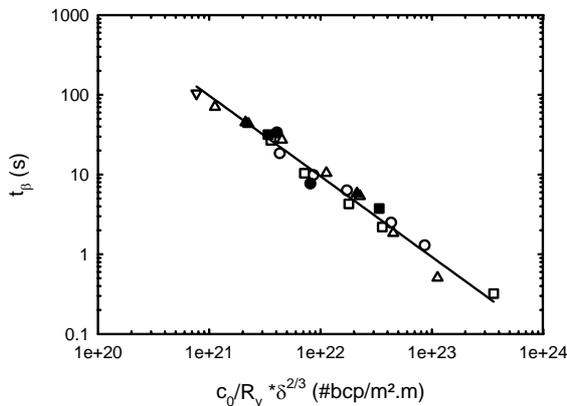


Figure 6: Scaling of the interfacial relaxation time t_β for different compatibilized blend systems with PI the matrix phase (open symbols) and PDMS200 the matrix phase (closed symbols). The blends are respectively compatibilized with BCP1 (O), BCP2 (\square), BCP3 (\triangle) and BCP4 (\diamond); viscosity ratio $p=1$.

The δ -range covered with the block copolymers used in this work extends from $\delta=1$ to $\delta=9$. As can be seen in figure 6, a good empirical scaling of the interfacial relaxation time-curves is observed when t_β is plotted as a function of $(c_0/R_v)*\delta^{2/3}$. The slope of the master curve in a double-log graph is -1, as indicated in the figure. More research concerning this scaling relation for the interfacial relaxation time has been performed. Data points for different viscosity ratios and other blend systems could be added and scaled to a single master curve [6].

3.2 Deformation and break-up

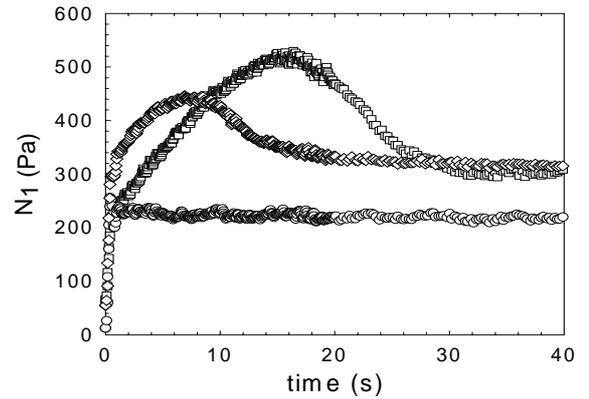


Figure 7: Evolution of N_1 after a step-up in shear rate from 1.2 s^{-1} to 4.8 s^{-1} . \square : 0% BCP, \diamond : 0.5% BCP1, \circ : 10% BCP1.

Figure 7 shows the transients in first normal stress difference N_1 for an uncompatibilized 10/90 PDMS/PI blend and for the same blend compatibilized with different amounts of BCP1. For the uncompatibilized blend, a very particular transient behaviour is observed for N_1 , showing a large overshoot. The initial part of the experimental normal stress transient before the maximum, reflects the deformation of the droplets into fibrils. The break-up of the fibrils is reflected in the stress transient as well. Vermant *et al.* [7] showed that the maximum in anisotropy of the system, which is equivalent to a maximum in normal stress [8], coincides with the moment at which interfacial instabilities start to develop and that the break-up of the fibrils occurs slightly later.

From the rheological measurements in figure 7, it can be concluded that the addition of compatibilizers alters the dynamics of the transient stresses. As long as the amount of compatibilizer is small (0.5% in figure 7), the characteristic overshoot in N_1 is still present but the magnitude of the overshoot decreases when the compatibilizer concentration is increased. Moreover, the time scale of the maximum in N_1 is shifted to shorter times, indicative of a faster break-

up process. For highly compatibilized droplets, the overshoot in N_1 disappears suggesting that no deformation or break-up is present at the applied flow conditions.

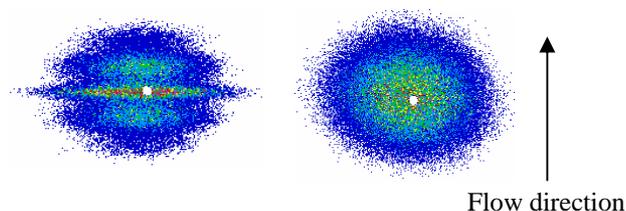


Figure 8: Snapshots of a scattering pattern taken during a step-up in shear flow from 5 s^{-1} to 10 s^{-1} (taken after 7 seconds). The SALS-pattern on the left is for a 0.1% compatibilized 1/99 PDMS/PI blend (BCP1), the SALS-pattern on the right is for a 1% compatibilized 1/99 PDMS/PI blend (BCP1).

The rheological experiments have been complemented with SALS-experiments (see figure 8). When a sudden substantial increase in shear rate is applied to an uncompatibilized blend, the SALS-pattern becomes anisotropic and a peculiar scattering pattern arises that consists of multiple streaks, indicative of break-up through Rayleigh instabilities. Figure 8 shows that such a pattern is still present at low compatibilizer content. However, analysis of the pattern indicates that the maximum in anisotropy is reached at shorter times, again indicative of a faster break-up process. Figure 8 also contains a scattering pattern for a 1% compatibilized blend at the same flow conditions. It can be seen that hardly any deformation is present and that no multiple streak pattern is obtained. The small deformation even disappears completely when the amount of compatibilizer is further increased, in line with the rheological behaviour, as shown in figure 7.

A possible explanation for the decreased deformation with increasing compatibilizer content can be found in the existence of Marangoni stresses. They appear as an additional tangential stress at the interface that has to be overcome to deform the droplet. The rheological and rheo-optical experiment performed in this work suggest that at sufficiently high compatibilizer concentrations, Marangoni stresses can even become large enough to overrule the imposed hydrodynamic stresses.

Acknowledgements

EVH is indebted to the IWT-Vlaanderen for a doctoral fellowship, PVP to the FWO-Vlaanderen for a postdoctoral fellowship. Financial support from the Research Council (GOA 03/06), K.U. Leuven is gratefully acknowledged.

References

- [1] Van Puyvelde, P., Velankar, S., Moldenaers, P., Rheology and morphology of compatibilized polymer blends. *Curr. Opin. Coll. Int. Science*, 6, 457-463 (2001).
- [2] Kitade, S., Ichikawa, A., Imura, N., Takahashi, Y., Noda, I., Rheological properties and domain structures of immiscible polymer blends under steady and oscillatory shear flows. *J. Rheol.*, 41, 1039-1060 (1997).
- [3] Jacobs, U., Fahrländer, M., Winterhalter, J., Friedrich, C., Analysis of Palierne's emulsion model in the case of viscoelastic interfacial properties. *J. Rheol.*, 43, 1495-1509 (1999).
- [4] Palierne, J.F., Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial-tension. *Rheol. Acta*, 29, 204-214 (1990).
- [5] Van Hemelrijck, E., Van Puyvelde, P., Velankar, S., Macosko, C.W., Moldenaers, P., Interfacial elasticity and coalescence suppression in compatibilized polymer blends. *J. Rheol.*, 48, 143-158 (2004).
- [6] Van Hemelrijck, E., Van Puyvelde, P., Moldenaers, P., *in preparation*.
- [7] Vermant, J., Van Puyvelde, P., Moldenaers, P., Mewis, J., Fuller, G. G., Anisotropy and orientation of the microstructure in viscous emulsions during shear flow. *Langmuir*, 14, 1612-1617 (1998).
- [8] Doi, M., Ohta, T., Dynamics and rheology of complex interfaces. *J. Chem. Phys.*, 95, 1242-1248 (1991).

Dynamics of simple liquids at heterogeneous surfaces : MD Simulations and hydrodynamic description

C. Barentin, C. Cottin-Bizonne, E. Charlaix, L. Bocquet, J.-L. Barrat

LPMCN, Université LYON 1, 43 boulevard du 11 Novembre 191869622 Villeurbanne

Résumé : Lorsqu'un liquide simple s'écoule au voisinage d'une paroi immobile, on suppose généralement que sa vitesse s'annule à la paroi. Cette hypothèse de non-glissement est un postulat de l'hydrodynamique qui est bien vérifié pour des écoulements macroscopiques. Cependant, sa validité aux petites échelles (nanomètre) reste une question ouverte. Le glissement à une paroi est généralement décrit par une longueur de glissement notée b , qui correspond à la distance entre la paroi et la position où l'extrapolation linéaire du profil de vitesse s'annule. Des calculs analytiques et des simulations montrent que deux paramètres affectent cette longueur : la rugosité des surfaces et l'interaction liquide-solide. Au cours de cet exposé, je présenterai des résultats théoriques (simulation dynamique moléculaire et modèle hydrodynamique) permettant d'étudier l'influence des rugosités de la surface ainsi que l'influence d'un mouillage hétérogène sur la longueur de glissement. Ces résultats permettront entre autres d'expliquer certaines disparités observées dans les mesures expérimentales. Enfin, fort de ces résultats théoriques, je proposerai une surface texturée fortement glissante.

mots-clefs : Glissement, rugosité, mouillage hétérogène, interaction liquide/solide

Comportement mécanique d'un pont liquide sollicité en cisaillement entre deux parois solides

Meurisse M.H., Querry M., Reverdy N.

Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Solides – UMR CNRS 5514 – INSA de Lyon

Résumé : La sous-alimentation d'un contact lubrifié peut conduire à un fractionnement du film en ponts liquides et à l'apparition de ménisques à l'intérieur du contact. Le comportement du film et ses conséquences tribologiques sont alors fortement dépendants des phénomènes aux interfaces, et échappent aux théories classiques de la lubrification et du mouillage. Les effets de succion capillaire, en particulier, peuvent conduire à des dégradations catastrophiques des surfaces. L'étude de la réponse d'une goutte mince confinée et sollicitée en cisaillement et/ou écrasement par le mouvement des solides, et l'analyse des efforts transmis par le liquide aux parois constitue un problème modèle vis-à-vis des films fractionnés.

Cette étude est limitée aux effets tangentiels se développant lors d'une sollicitation d'un pont liquide en cisaillement. Un montage expérimental permet de confiner une goutte entre deux surfaces planes horizontales séparées par un entrefer contrôlé (de l'ordre de 0,1 mm), et d'imposer une vitesse tangentielle de quelques millimètres par seconde à l'un des solides ; l'effort tangentiel transmis au solide immobile est mesuré grâce à un système de suspension à quatre lames flexibles, sans frottement, de grande sensibilité. On s'intéresse en particulier aux cas où la goutte accommode la différence de vitesse entre les solides uniquement au travers de couche(s) limite(s) au voisinage des parois. Un modèle à deux termes est proposé pour prendre en compte l'association des effets visqueux et des effets de la tension de surface du liquide dans la force de frottement. Il permet, à partir des mesures de force, d'évaluer l'épaisseur de couche limite, et d'accéder à la différence entre les angles d'avancée et de retrait caractéristiques du mouillage dynamique.

Mots-clé : lubrification fractionnée, mouillage dynamique, pont liquide, goutte mince, cisaillement, couche limite, glissement aux parois.

Abstract: Starvation of a lubricated contact can lead to film splitting in liquid bridges between solid surfaces which are bounded by menisci inside the contact. The film behavior and its tribological consequences are then strongly dependent on interfacial phenomena, and escape from the classical theories of lubrication and wetting. The effects of capillary suction, in particular, can lead to catastrophic damage of solid surfaces. Studying the response of a thin drop confined and submitted to shearing and/or squeezing by the solids, and analyzing the stresses on the walls constitutes a model problem for fractionated lubrication.

This paper focuses on tangential effects. An experimental device allows confining a liquid bridge between two horizontal planes of controlled gap (of the order of 0,1 mm) and applying a tangential speed to one of the solids (a few millimeters per second). The tangential force transmitted to the motionless solid is measured thanks to a system of suspension with four flexible blades, without friction, of great sensitivity. One is interested in particular in the cases where the drop adapts the difference in speed between the solids through boundary layers in the vicinity of the walls. A theoretical simple model is proposed to take into account viscous effects and the effects of liquid surface tension in the friction force. It allows, starting from measurements of force, to evaluate the thickness of boundary layers, and to evaluate the difference between the advancing and receding contact angles.

Key-words: fractionated lubrication, dynamic wetting, liquid bridge, thin drop, shearing, boundary layer, wall slip.

1. Introduction

La sous-alimentation d'un contact lubrifié peut conduire à un fractionnement du film en ponts liquides et à l'apparition de ménisques à l'intérieur du contact. Un tel régime de lubrification, dite fractionnée [1], a souvent lieu en présence d'eau. Par exemple, l'interface entre le ski et la neige est, dans les bonnes conditions de glisse, constituée de ponts liquides formés par la fonte des grains de neige [2]. La compréhension du comportement dynamique de ces ponts liquides sollicités en cisaillement et écrasement par le ski, en fonction des paramètres géométriques et physicochimiques, est un enjeu

majeur pour l'optimisation de la glisse. Entre les faces actives d'un frein exposé à l'eau de pluie, ou entre la lame d'un balai d'essuie-glace et le pare-brise peut également se créer un film fractionné. L'apparition de ménisques dans le jeu entre les solides peut induire des effets de succion capillaire susceptibles d'entraîner des dégradations catastrophiques des surfaces. De telles dégradations ont été observées sur des jantes de bicyclette [3], ainsi que dans certains procédés de mise en forme [4].

Le régime de lubrification fractionnée échappe à la théorie classique de la lubrification puisque le comportement du lubrifiant et ses conséquences tribologiques ne sont plus, même à entrefer grand

par rapport à l'échelle moléculaire, liés uniquement à la réponse volumique du liquide, mais sont fortement dépendants des phénomènes aux interfaces. Ce comportement échappe également à la théorie classique du mouillage, dont les problèmes modèles ne correspondent pas au contexte tribologique, celui d'un fluide confiné entre deux parois de cinématique distincte. L'étude de la réponse d'une goutte mince (ou pont liquide) confinée entre deux parois solides parallèles et sollicitée en cisaillement et/ou écrasement par le mouvement des solides, et l'analyse des efforts normaux et tangentiels transmis par le liquide aux parois constitue un problème modèle permettant d'élaborer un ensemble d'outils théoriques et expérimentaux destinés à la compréhension des films fractionnés. Ainsi, pour ce qui concerne les effets normaux, un modèle théorique simulant la pression capillaire en fonction de l'entrefer dans un pont liquide à l'équilibre, ainsi que la force normale résultant de la conjonction d'effets capillaires et hydrodynamiques lors d'une sollicitation de type écrasement, est proposé dans [5]. Ce modèle montre en particulier que pour certains angles de contact inférieurs à $\pi/2$, la force normale s'inverse deux fois au cours de l'écrasement du pont liquide ; suivant la valeur de l'entrefer, l'effet dominant est d'origine capillaire, et contrôlé par la courbure moyenne du ménisque, ou d'origine hydrodynamique.

Cet article est focalisé sur les effets tangentiels : on présente un dispositif expérimental qui permet de confiner un pont liquide entre deux éprouvettes solides planes et parallèles, dont l'entrefer est imposé, et de solliciter cette goutte en cisaillement par le déplacement tangentiel de l'une des éprouvettes. Un travail précédent [1] avait montré que le mode d'accommodation des vitesses de paroi par le pont liquide est une combinaison de trois modes élémentaires : glissement aux parois, cisaillement du volume liquide et étirement des surfaces libres, roulement ; nous présentons ici uniquement des résultats obtenus avec une goutte d'eau, qui correspondent au mode de glissement aux parois.

2. Dispositif expérimental

Le dispositif que nous présentons dans cet article est un prototype, dont le but était d'étudier la faisabilité de la mesure de force tangentielle dans un pont liquide, par un système de lames élastiques, dans des conditions de sollicitation proches du contexte de la tribologie.

2.1 Structure du dispositif d'essais

Le schéma de principe du dispositif d'essai ainsi que la vue d'ensemble sont respectivement présentés sur les figures 1 et 2. Une goutte liquide ①, d'un

volume de l'ordre 10^{-8} m^3 , est confinée entre deux éprouvettes solides parallèles ②, de dimensions $6 \times 4 \text{ cm}^2$. L'éprouvette supérieure est liée à la structure de la machine par l'intermédiaire de deux couples de lames flexibles verticales encastrées ③. Ce montage assure un déplacement purement horizontal de cet ensemble sous l'action de l'effort tangentiel appliqué par le pont liquide à l'éprouvette supérieure. Ce déplacement est mesuré à l'aide d'un capteur capacitif ④. Les vibrations spontanées sont inhibées par un amortisseur à film d'air ⑤. Après que la goutte ait été déposée sur l'éprouvette inférieure, le jeu entre les deux solides est diminué manuellement à l'aide d'un ascenseur à vis micrométrique ⑥, jusqu'à la valeur choisie pour chaque essai. La précision mécanique du dispositif est telle que des valeurs minimales de 0,1 mm sont utilisées. Un moteur ⑦ permet le déplacement horizontal de l'éprouvette inférieure, qui impose le cisaillement du pont liquide ; la vitesse relative des éprouvettes reste inférieure à 0,5 mm/s.

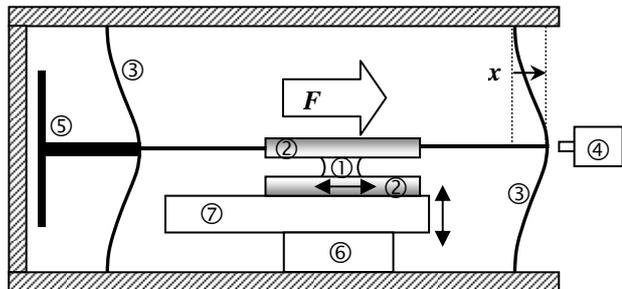


Fig 1 : Schéma de principe du dispositif expérimental

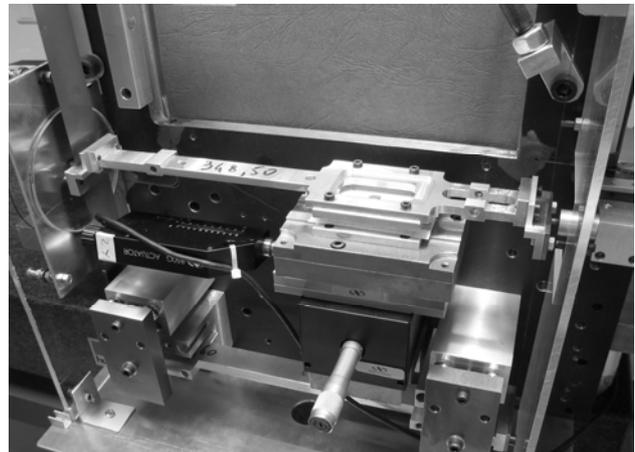


Fig 2 : Vue d'ensemble du dispositif expérimental

Les forces mises en jeu dans cette expérimentation étant très faibles, l'ensemble du dispositif est placé dans une enceinte qui le protège des déplacements d'air intempestifs.

2.2 Mesure de la force tangentielle

Les lames flexibles ont été dimensionnées de sorte que le déplacement horizontal de l'équipage supérieur soit de l'ordre quelques micromètres, c'est-à-dire suffisamment faibles pour ne pas perturber la réponse du pont liquide tout en étant dans la gamme

linéaire du capteur de déplacement, pour des efforts tangentiels de l'ordre de 10^4 N.

La réponse en flexion de l'ensemble à quatre lames est élastique, non linéaire du fait de l'allongement des lames lors du déplacement [6]. La force de rappel F s'exprime en fonction du déplacement x par :

$$F = -x \sum_{i=1}^4 k_i(x) \quad (1)$$

La raideur locale $k_i(x)$ de chacune des quatre lames de longueur l , épaisseur h , section s , inertie de section $I=sh^2/12$ et module d'Young E est, selon la théorie des poutres, donnée par :

$$k_i(x) = \frac{N_i(x)}{l} \left(1 - \frac{2}{l} \sqrt{\frac{EI}{N_i(x)}} \operatorname{th} \left(\frac{l}{2} \sqrt{\frac{EI}{N_i(x)}} \right) \right)^{-1} \quad (2)$$

N_i est la force de tension dans la lame, et dépend de la tension exercée lors du montage de la lame N_{0i} , ainsi que de la flèche x de la lame :

$$N_i(x) = N_{0i} + \frac{sE}{2l^2} x^2 \quad (3)$$

La valeur limite de la raideur à l'origine $k_i(0)$

lorsque $u = \frac{1}{l} \sqrt{\frac{N_{0i}}{EI}}$ tend vers 0 correspond à la raideur « naturelle » d'une poutre encastree :

$$\lim_{u \rightarrow 0} k_i(0) = \frac{12EI}{l^3} \quad (4)$$

A l'opposé, dès que la valeur de u est grande devant 1, on atteint le comportement asymptotique suivant :

$$k_i(0) \approx \frac{N_{0i}}{l} \quad (5)$$

La mise en place correcte du système à 4 lames nécessite des tensions initiales de lames N_{0i} suffisantes pour que les déformations de l'ensemble restent planes ; ainsi il s'avère impossible de travailler avec des raideurs proches des valeurs « naturelles » (4). L'élasticité du matériau et la section des lames n'influencent alors pratiquement pas la raideur, et seules la tension initiale et la longueur ont une influence significative (5).

La solution retenue utilise des lames d'acier identiques de section 36 mm x 0,03 mm et de longueur libre 165 mm. Le tableau 1 permet de comparer la raideur naturelle de l'ensemble calculée à partir de la formule (4), la valeur asymptotique calculée à partir de la formule (5), et les raideurs déduites de la mesure de la période des oscillations libres de faible amplitude, immédiatement après montage, ainsi que 24 heures après le montage.

raid. naturelle	raid. asympt.	mesures	
$48 EI / l^3$	$\sum N_{0i} / l$	à H	à H+24h
0,17 N/m	74 N/m	71 N/m	140 N/m

Tab. 1 : Comparaison des raideurs calculées et mesurées

On constate que la raideur mesurée immédiatement après le montage des lames correspond bien à la valeur asymptotique issue de (5), et est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la raideur naturelle, correspondant à un montage où les lames ne seraient soumises à aucune tension initiale. On constate également que la raideur évolue fortement au cours du temps, probablement du fait des imperfections des différentes liaisons. Pour cette raison, la raideur de l'ensemble est systématiquement mesurée avant chaque série d'essais.

2.3 Eprouvettes solides

L'étude présentée ici utilise des éprouvettes en verre nettoyées suivant une procédure à quatre solvants (détergent alcalin, heptane, acétone, éthanol), puis laissées à l'atmosphère et soumises à la pollution par le milieu ambiant pendant 24 heures. Ce contrôle très grossier de l'état physicochimique des parois, associé aux défauts mécaniques du dispositif, ne permet donc pas une exploitation fine des mesures de force, mais l'expérience décèle des tendances.

3. Etude de la force tangentielle

Après qu'une goutte d'eau de volume calibré (entre 10 et 50 μ l) ait été déposée sur l'éprouvette inférieure puis confinée entre les 2 éprouvettes à entrefer imposé, le pont liquide ainsi formé est soumis à un cisaillement alternatif par déplacement tangentiel de l'éprouvette inférieure en répétant la procédure suivante :

1. Phase de déplacement de l'éprouvette à vitesse U imposée constante, sur une amplitude de 1 mm, selon la direction « aller ».
2. Phase immobile.
3. Idem phase 1 dans la direction « retour ».
4. Phase immobile ...

3.1 Mesure de la force tangentielle

La figure 3 montre les variations de l'effort tangentiel F au cours des différentes phases de sollicitation.

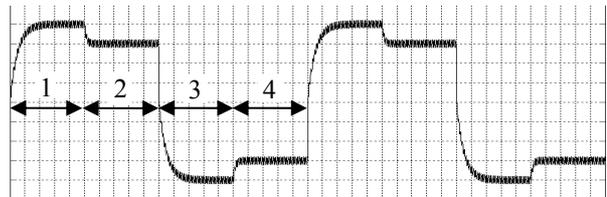


Fig. 3 : Allure du signal issu du capteur de déplacement, permettant la mesure de l'effort tangentiel F
1 : aller 2 et 4 : phases immobiles 3 : retour

Lors d'une phase de cisaillement, il augmente jusqu'à atteindre un plateau. Il est alors du à l'action simultanée d'effets d'origine capillaire et d'effets d'origine visqueuse :

$$F = F_c + F_v \quad (6)$$

Lors des phases immobiles, on mesure une force statique, d'origine capillaire. Lors des phases de retour, on mesure des efforts sensiblement opposés aux forces obtenues lors des phases d'aller. Les valeurs retenues pour l'intensité des efforts, en cisaillement (valeur plateau) ou à l'arrêt, sont la moyenne des valeurs obtenues sur 5 périodes successives. Au-delà de 5 périodes, l'évaporation du pont liquide perturbe la mesure.

Nous supposons, en première approche, que les fluctuations de la force F_c au cours d'un essai restent petites devant la composante de la force due à la viscosité du fluide, F_v . La différence entre la force mesurée lors des phases de cisaillement et celle mesurée à l'arrêt permet d'obtenir un ordre de grandeur de la force F_v . Or, pour une goutte d'eau de 10 μl , formant un pont liquide de 100 μm d'épaisseur, soumis à un cisaillement à 0,1 mm/s, la force visqueuse calculée en supposant un écoulement de Couette uniforme (figure 5a) est de l'ordre de 10^{-7} N, alors que les forces F_v obtenues expérimentalement sont de l'ordre de 10^{-4} N. Tout se passe donc comme si le taux de cisaillement effectif était mille fois supérieur au taux de cisaillement apparent, ce qui est cohérent avec l'observation du mouvement et des déformations du pont liquide, présentés ci-dessous.

3.2 Analyse de la réponse du pont d'eau

La réponse du pont d'eau résulte d'une compétition entre les effets visqueux volumiques, et les effets d'interface eau-atmosphère et eau-verre. Dans les conditions des essais présentés ici, la géométrie globale du pont d'eau, en forme de diabolos, évolue assez peu au cours d'un essai, si ce n'est une légère inclinaison dans le sens du cisaillement (cf. figure 4). L'accommodation de vitesses par le fluide se fait par glissement apparent sur les deux parois, de façon à peu près symétrique, le volume du fluide se déplaçant dans un écoulement de type bouchon à vitesse moitié de la vitesse de déplacement de la paroi mobile.



Fig. 4 : Allure du profil du pont liquide au cours du cisaillement (entrefer = 2mm)

3.3 Effets visqueux

Le glissement apparent aux parois peut être interprété comme la manifestation macroscopique du

phénomène d'accommodation de vitesse dans deux couches limites symétriques, dont l'épaisseur est notée $h/2$ (Figure 5 b). Si le taux de cisaillement apparent U/e correspond à l'écoulement de Couette (Figure 5 a), le taux de cisaillement effectif au niveau de chacune des deux parois est alors U/h . La force de frottement visqueux est représentée par :

$$F_v = \mu \frac{U V}{h e} \quad (7)$$

où μ désigne la viscosité de l'eau. Le diabolos est approximé par un cylindre pour exprimer la surface de contact fluide / paroi.

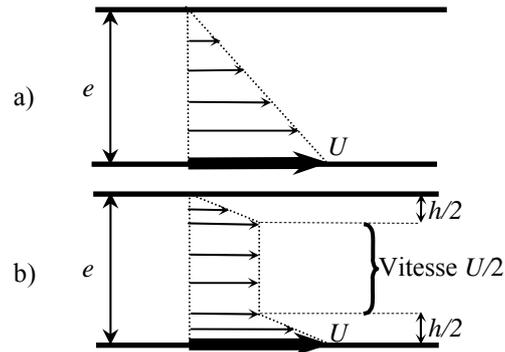


Fig. 5 : Profils de vitesse tangentielle

a) écoulement de Couette (adhérence aux parois)

b) écoulement bouchon (couche limite sur chaque paroi)

La figure 6 représente les différentes mesures de force F_v , traduites en terme d'épaisseur effective de cisaillement h , pour différents volumes de pont d'eau. La précision des mesures n'étant pas suffisante pour dégager finement des tendances, on peut uniquement constater que l'épaisseur h est quasiment constante, de l'ordre de 0,2 μm ; ce qui correspond à une épaisseur de couche limite de l'ordre de 0,1 μm , soit 0,1% de l'épaisseur du pont liquide. Cette valeur, située à une échelle mésoscopique par rapport à la géométrie de la goutte et l'échelle moléculaire, paraît cohérente avec les observations.

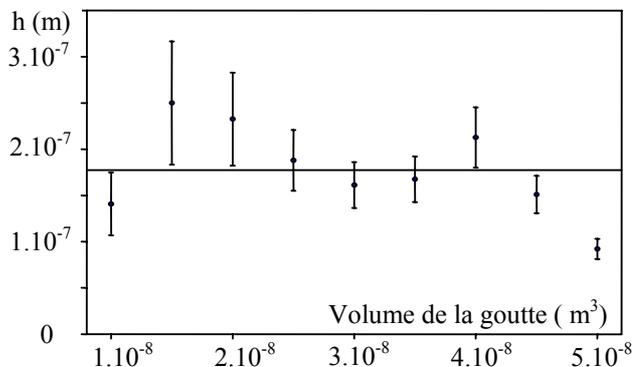


Fig. 6 : Evaluation de l'épaisseur cisillée, pour différents volumes d'eau. $e = 0,1$ mm ; $U = 0,05$ mm/s

L'épaisseur cisillée ne varie pas non plus sensiblement en fonction de l'entrefer e . Par contre, les essais montrent avec une bonne reproductibilité

une dépendance linéaire de h vis-à-vis de la vitesse de sollicitation U , avec un taux de cisaillement effectif dU/dh de l'ordre de $1s^{-1}$ (cf. figure 7). Il semblerait donc que, dans les conditions des essais présentés figure 7, l'épaisseur effective de cisaillement s'adapte de sorte que le taux de cisaillement effectif soit indépendant de la vitesse de la sollicitation.

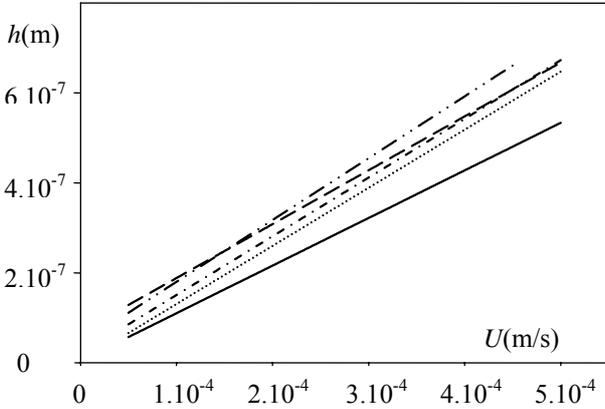


Fig. 7 : Evolution de l'épaisseur cisailée en fonction de la vitesse de cisaillement. $e = 0,1$ mm ; $V = 20$ μ l (5 essais sur un laps de temps d'un mois)

3.4 Effets capillaires

La composante F_c de la force tangentielle due aux effets capillaires est mesurée lors des phases immobiles des essais (cf. figure 3).

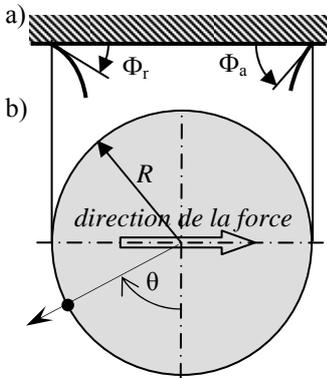


Fig. 8 : Interface entre le pont liquide et le solide supérieur.
a) : vue de profil, b) : vue de dessus

Elle est imputable à la dissymétrie du profil des ménisques (cf. figure 4), avec un angle d'avancée Φ_a au niveau du profil amont différent de l'angle de retrait Φ_r au niveau du profil aval. La composante horizontale de la résultante des effets capillaires au niveau de la ligne de contact s'exprime par :

$$F_c = R \int_0^\pi (\gamma_{lv} \cos \Phi_r + \gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \sin \theta d\theta + R \int_\pi^{2\pi} (\gamma_{lv} \cos \Phi_a + \gamma_{sl} - \gamma_{sv}) \sin \theta d\theta \quad (8)$$

γ_{lv} , γ_{sl} , γ_{sv} sont respectivement les tensions d'interface liquide-vapeur, solide-liquide et solide-vapeur. En supposant que la ligne triple soit parfaitement axisymétrique, et que sur chaque moitié l'angle d'avancée ou de retrait respectivement restent constants, on obtient la formule approchée :

$$F_c \approx 2R\gamma_{lv} (\cos \Phi_r - \cos \Phi_a) \approx 2\sqrt{\frac{V}{\pi e}} \gamma_{lv} (\cos \Phi_r - \cos \Phi_a) \quad (9)$$

Ayant évalué l'angle de contact statique Φ_s (environ 67°) en mesurant la flexion de l'éprouvette supérieure sous l'effet de la succion capillaire [7], il est possible en développant Φ_r et Φ_a au voisinage de Φ_s dans la formule (9) d'obtenir une valeur approchée de la différence $\Phi_a - \Phi_r$. Sur un ensemble de 12 essais réalisés dans différentes conditions de volume, d'état de surface, d'entrefer et de vitesse, on obtient une valeur moyenne de 8° pour $\Phi_a - \Phi_r$ avec un écart-type de 2° . Cette valeur paraît cohérente vis-à-vis des termes constitutifs de l'expression (9), et d'un ordre de grandeur vraisemblable.

4. Conclusions et perspectives

Les résultats présentés ici constituent l'aboutissement d'un travail exploratoire concernant le comportement en cisaillement d'un pont liquide établi entre deux surfaces planes parallèles : la mise au point d'un appareillage original dédié permet la mesure de l'effort tangentiel transmis lors de l'application d'une cinématique contrôlée ; l'utilisation d'un modèle séparant les effets mécaniques d'origines différentes conduit à évaluer l'ordre de grandeur de l'épaisseur des couches limites assurant l'accommodation de vitesse entre les solides. Malgré la dispersion relative de ces premiers résultats, l'analyse associant épaisseurs et angles de contact apparaît comme un ensemble cohérent.

La poursuite de cette investigation est d'ores et déjà orientée, d'une part vers la caractérisation du comportement sous sollicitation tangentielle, d'autre part vers l'étude de l'écrasement du pont liquide.

Références

- [1] Meurisse, M.H., Boundary conditions in fractionated lubrication, *Tribology Series.*, 34, 63-74 (1998).
- [2] Kuroiwa, D., The kinetic friction on snow and ice, *J. of Glaciology*, vol. 19, n°81 (1977).
- [3] Raffin, G., *Etude du contact patin de frein - jante de vélo en conditions humides*, DEA INSA Lyon (1999).
- [4] Desrayaud, C., *Tribologie de l'étrépage des boîtes boisson*, Thèse de doctorat, INSA Lyon, France (1996).
- [5] Meurisse M.H., Querry M., Squeeze effects in a liquid bridge between two solid walls, en preparation.
- [6] Simon Henein, *Conception de guidages flexibles*, (P. P. U. R. , 2002).
- [7] Reverdy N., *Mouillabilité dynamique en lubrification* DEA, ENS Lyon et INSA Lyon, France (2003).

Propriétés rhéologiques et d'étalement d'huiles silicones sur du verre dans deux configurations expérimentales

Woehl P., Carré A.

Corning SAS, Centre Européen de Recherche de Fontainebleau,
7bis Avenue de Valvins, 77210 Avon, France

Résumé : Une nouvelle description du phénomène de frottement visqueux dans l'étalement d'un liquide est appliquée à des expériences de mouillage dynamique dans deux configurations différentes. Les liquides considérés sont des huiles silicone de 10 000 et 100 000 cSt. Ces huiles ont un comportement newtonien en dessous d'une valeur critique du taux de cisaillement. Au-dessus de cette valeur, leur viscosité apparente décroît selon une loi de puissance typique d'un comportement rhéofluidifiant. La première série d'expériences considère l'étalement de gouttes d'huiles sur du verre traité et non traité. Dans ce cas, l'étalement du liquide se produit sous l'effet des forces de tension superficielle non équilibrées tant que l'angle de mouillage dynamique reste supérieur à l'angle de mouillage à l'équilibre. Dans la deuxième configuration, le mouillage de la plaque de verre est forcé par son immersion à vitesse contrôlée dans le liquide. La force de mouillage, mesurée à l'aide d'une microbalance, permet la détermination de l'angle de contact dynamique en fonction de la vitesse d'immersion. Les résultats de ces deux séries d'expérience s'accordent avec le modèle de dissipation visqueuse proposé qui inclue une transition de comportement newtonien/non newtonien au voisinage de la ligne triple.

Abstract: A solution to the problem of divergence at the triple line has been proposed. It consists in observing that the rheological behavior of a Newtonian liquid is modified near the triple line due to high shear rate. Above a critical value of the shear rate, near the triple line and near the solid surface, the liquid becomes shear-thinning, so that the apparent viscosity of the liquid decreases as the shear rate increases. As a result, there is no divergence of the viscous energy dissipation and of the braking force. This description of the viscous braking phenomenon in liquid spreading is well supported by spreading experiments of silicone oils on glass substrates in two different wetting configurations. The liquids used are two silicone oils (10 and 100 000 cSt). These liquids are Newtonian below a critical value of the shear rate. Above this critical value, the viscosity of the liquid decreases according to a power law of the shear rate. One series of experiments consider the spreading of silicone oil droplets on treated and untreated glass substrates. The other configuration consists of using the glass substrates as Wilhelmy plates, and to determine the advancing dynamic contact angle as a function of the imposed speed of sinking of the plate into oil reservoirs. The two series of experiments satisfy the same dynamic wetting laws. The overall experimental results are compatible with the hypothesis of a Newtonian/non Newtonian transition of the rheological properties of liquids near the wetting front.

Mots-clé : Etalement; Mouillage; Newtonien; Rhéofluidifiant; Cinétique d'étalement; Dynamique de mouillage; Angle de contact; Freinage visqueux; Ligne triple; Silicones.

1. Introduction

La compréhension de l'étalement des liquides sur des surfaces solides est d'un grand intérêt dans de nombreux domaines pratiques tels que l'application de peintures ou de revêtements, le dépôt d'adhésifs, l'impression, ou la réalisation de matériaux composites. Le mouvement d'un coin de liquide a été décrit en termes de flux, de dissipation visqueuse et d'excès d'énergie capillaire. A partir de la dissipation visqueuse, on peut établir une force globale de freinage, qui dans le cas de l'étalement d'une goutte de liquide est égale à la force de Young non compensée. Le bilan dynamique permet d'établir la loi d'étalement d'une goutte de liquide sur un solide. L'angle de mouillage dynamique peut également être mesuré à l'aide d'une lame plongée à vitesse contrôlée dans le liquide considéré. Ces approches ont été largement décrites dans le cas

d'un comportement newtonien du liquide [1-3]. Dans cette étude nous abordons le problème du mouillage dynamique de fluides ayant un comportement newtonien en dessous d'un taux de cisaillement critique, $\dot{\gamma}_c$. Au-dessus de cette limite, la viscosité apparente du liquide est modélisée par un comportement rhéofluidifiant, pour lequel la viscosité apparente satisfait un loi de puissance en fonction du taux de cisaillement, $\eta = a \dot{\gamma}^{n-1}$, où a et n sont des constantes ($n < 1$).

Les liquides considérés sont des polydiméthylsiloxanes (PDMS, huiles silicones) de différentes masses moléculaires, et de viscosités très différentes. Les surfaces solides sont du verre propre et du verre traité à l'aide d'un silane réduisant sa mouillabilité.

2. Théorie

Une goutte de liquide s'étale sur un solide sous l'action d'une force motrice de mouillage. Une analyse simple de cette force montre qu'elle dépend de la tension superficielle du liquide, γ et des angles de mouillage dynamique et à l'équilibre, θ_d et θ_0 . L'excès d'énergie capillaire résultant de cette force de mouillage s'écrit :

$$E_c \text{ (J/m.s)} = \gamma(\cos \theta_0 - \cos \theta_d) \cdot U \quad (1),$$

où U est la vitesse d'étalement du liquide.

Au front de mouillage ou ligne triple, le raccordement de la surface libre du liquide à celle du solide est modélisé par un coin d'angle θ_d .

L'énergie dissipée obtenue en considérant un écoulement de Poiseuille et les conditions limites de la lubrification s'exprime sous la forme:

$$E_d \text{ (J/m.s)} = \frac{3\eta U^2 \ln(r/x_m)}{\theta_d} \quad (2).$$

Dans cette expression, r est le rayon de la goutte, x_m une distance de coupure microscopique de l'ordre d'une taille moléculaire, et η est la viscosité newtonienne du liquide.

Cependant dans cette approche, la viscosité du liquide est constante. Hors, la viscosité d'un liquide peut décroître à partir d'un certain taux de cisaillement. Pour deux huiles silicone de viscosité de 10 000 et 100 000 cSt, la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement est montrée sur la Figure 1 en échelles logarithmiques. Pour chaque

liquide, le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ à partir duquel la viscosité n'est plus constante mais décroît, est défini par l'intersection de la régression linéaire de la partie décroissante de la courbe

$\log \eta = f(\log \dot{\gamma}), \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c$, avec la valeur constante de la viscosité, η .

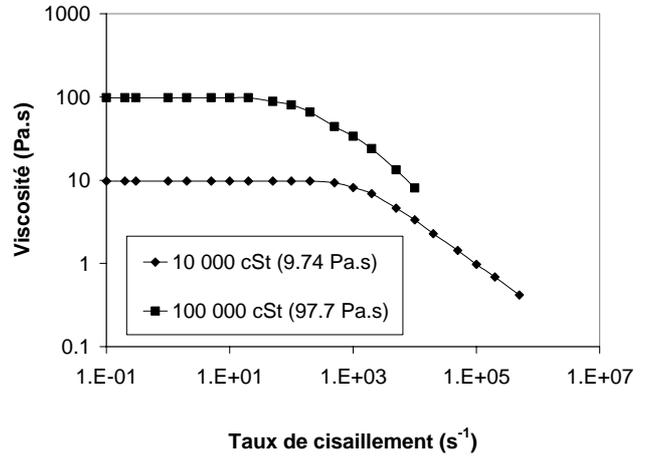


Fig.1 : Propriétés rhéologiques d'huile silicones (PDMS) de viscosité de 10 000 et 100 000 cSt en fonction du taux de cisaillement.

Cette observation nous a amené à proposer une nouvelle analyse de la dissipation visqueuse dans un coin de liquide en mouvement sur un solide en tenant compte du changement de comportement rhéologique du liquide en fonction du taux de

cisaillement, $\dot{\gamma}$. En particulier, nous pouvons définir trois régions dans le coin de liquide où s'effectue la transition entre le comportement newtonien et rhéofluidifiant comme indiqué dans la Figure 2 [4, 5]. Ce schéma représente un coin de liquide avançant à une vitesse U sur la surface du solide. L'abscisse x représente la position dans le coin de liquide avec une origine prise à la ligne triple. La hauteur de liquide h , à une distance x de la ligne triple est donnée par $h = x \cdot \tan \theta_d \approx x \cdot \theta_d$ pour des angles faibles.

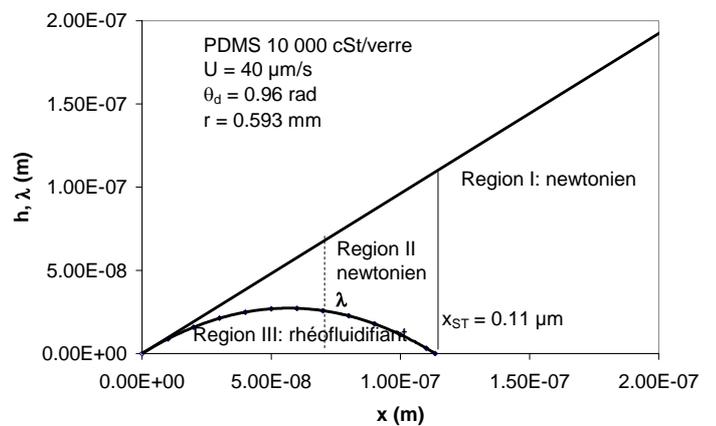


Figure 2 : La transition de comportement dans un coin de liquide en mouvement

En admettant qu'il n'y a pas de glissement à la paroi, qu'il n'y a pas de cisaillement à la surface libre du liquide, et que l'écoulement est non inertiel, le profil de vitesse dans le coin de liquide à une distance x de la ligne triple s'écrit pour un comportement newtonien :

$$v(z) = \frac{3U}{2h^2}(2hz - z^2) \quad (3),$$

où h est la hauteur de liquide en x . Pour un comportement rhéofluidifiant, le profil de vitesse est donné par [6]:

$$v(z) = U \frac{\frac{2 + \frac{1}{n}}{n}}{\left(1 + \frac{1}{n}\right)} \left[1 - \left(1 - \frac{z}{h}\right)^{1 + \frac{1}{n}} \right] \quad (4).$$

Pour un fluide présentant un changement de comportement newtonien/ rhéofluidifiant, le taux de cisaillement, $\dot{\gamma}(z) = \frac{dv(z)}{dz}$, peut être défini en tout point à l'intérieur du coin. Ainsi à la surface du solide, on peut obtenir une distance x_{ST} en deçà de laquelle le taux de cisaillement dépasse la valeur critique $\dot{\gamma}_c$. Cette distance est donnée par:

$$x_{ST} = \frac{3U}{\dot{\gamma}_c \theta_d} \quad (5).$$

Pour $0 < x < x_{ST}$, le taux de cisaillement critique est dépassé jusqu'à une hauteur λ , satisfaisant:

$$\lambda = h \left(1 - \frac{x}{x_{ST}}\right) \quad (6).$$

Dans ces conditions, l'énergie dissipée se calcule dans les trois zones définies Figure 2 par intégration du produit $\tau(z) \cdot \dot{\gamma}(z)$ sur l'ensemble du coin. L'énergie dissipée totale devient la somme des 3 termes suivants [4,5]

$$E_d \text{ (J/m.s)} = \frac{3^{1-n} (2n+1)^{n+1} a \dot{\gamma}_c^{n-1}}{n^n (1-n)(3n+1-n^2)} \cdot \frac{U^2}{\theta_d} + \frac{\eta U^2}{\theta_d} + \frac{3\eta \ell U^2}{\theta_d} \quad (7),$$

avec:

$$\ell = \ln\left(\frac{r\theta_d \dot{\gamma}_c}{3U}\right) \quad (8).$$

Les relations (7) et (8) décrivent l'énergie dissipée uniquement en fonction des propriétés rhéologiques du liquide. Il est aussi important de remarquer que le calcul de (7) ne nécessite pas l'introduction d'une distance de coupure microscopique ou d'une distance de glissement.

3. Résultats expérimentaux

Les données représentant l'étalement de gouttes de 0.2 μl d'huile silicone de 10 000 cSt ($\eta = 9.74 \text{ Pa.s}$, $\gamma = 21.5 \text{ mN/m}$) et 100 000 cSt ($\eta = 97.7 \text{ Pa.s}$, $\gamma = 21.5 \text{ mN/m}$) sont présentées dans la Figure 3 représentant la variation de $\log E_d$ en fonction de $\log E_c$. Les résultats concernent le substrat de verre propre ($\theta_0 = 0^\circ$) et le verre traité avec de l' (heptadecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrodecyl)-trichlorosilane (FDS, $\theta_0 = 63^\circ$). On vérifie, de façon satisfaisante, l'égalité entre l'excès d'énergie capillaire E_c , et l'énergie dissipée E_d . La droite en pointillée représente l'égalité entre ces deux termes en échelles logarithmiques. La droite en trait continu représente la régression linéaire dont le coefficient de corrélation est égal à 0.98.

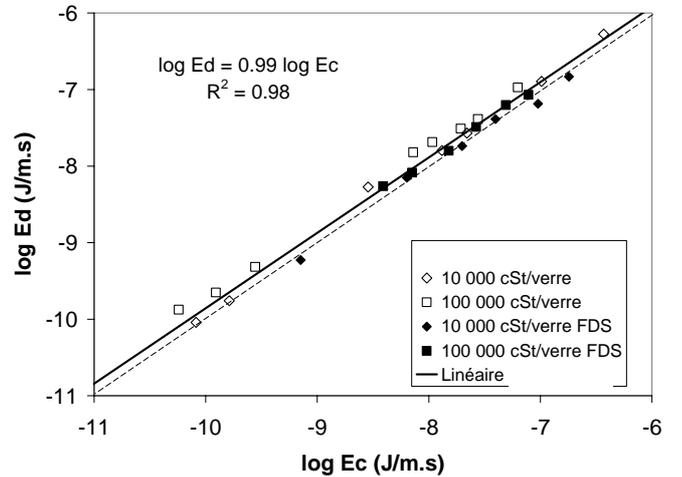


Fig.3 : Résultats des expériences de mouillage d'huiles silicones de 10 000 et 100 000 cSt sur du verre propre et du verre traité FDS.

Cette première série d'expériences (Fig. 3) considère l'étalement de gouttes d'huiles sur du verre traité et non traité. Dans ce cas, l'étalement du liquide se produit sous l'effet des forces de tension superficielles non équilibrées tant que l'angle de

mouillage dynamique reste supérieur à l'angle de mouillage à l'équilibre.

Le cas du mouillage forcé dans lequel on enfonce à vitesse contrôlée une lame de verre mince dans le liquide a été également considéré. Dans cette deuxième configuration on mesure la force de mouillage appliquée sur la lame. L'angle de contact dynamique à l'avance est déduit de cette force, de la tension superficielle du liquide et du périmètre de la lame. Le verre n'est pas traité (mouillage total). La force de mouillage est mesurée à l'aide d'une microbalance (DCA) et permet la détermination de l'angle de mouillage dynamique en fonction de la vitesse d'immersion constante U .

La Figure 4 montre l'angle de contact dynamique, θ_d , en fonction du nombre capillaire Ca ($= \frac{\eta U}{\gamma}$) en

coordonnées logarithmiques. Les résultats des expériences d'étalement de gouttes et d'immersion d'une lame se placent sur une même droite de pente 0.35 et vérifient bien la loi d'Hoffmann

($\theta_d \propto Ca^{\frac{1}{3}}$ [7]) bien que la géométrie des deux expériences soit totalement différente. La loi d'Hoffmann se retrouve aisément à partir des relations (1) et (7) avec l'approximation $\cos \theta \approx 1 - \frac{\theta^2}{2}$. Ce résultat suggère que l'angle de

contact dynamique à vitesse imposée pourrait être décrit par un modèle de coin de liquide avançant sur un solide à l'aide d'un modèle analogue à celui de la Figure 2. En fait, l'essentiel de l'énergie dissipée paraît concentré dans les parties I et II du coin de liquide où le liquide reste newtonien. Dans la région III, le comportement rhéofluidifiant s'accompagne d'une décroissance de la viscosité apparente lorsque le taux de cisaillement augmente.

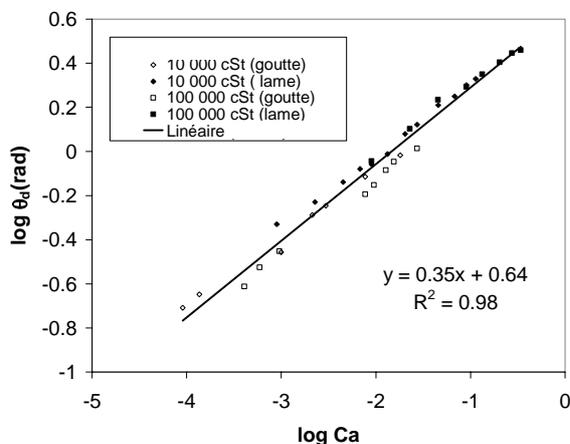


Fig. 4 : Angles de contact dynamique sur verre propre en fonction du Ca pour les huiles silicones de viscosité 10 000 et 100 000 cSt

4. Conclusion

Pour des fluides présentant une transition de comportement newtonien/rhéofluidifiant, il a été montré qu'il est possible d'adapter le modèle hydrodynamique décrivant la géométrie d'un coin de liquide avançant sur un solide. Le modèle de dissipation visqueuse proposé inclut cette transition de comportement au voisinage de la ligne triple et de la surface du solide.

Cette approche apporte une solution au problème de divergence à la ligne triple en remarquant que les propriétés rhéologiques du fluide se modifient dans cette zone sous l'effet de l'important cisaillement existant dans cette partie du coin de liquide. Au-dessus d'une valeur critique du taux de cisaillement le comportement newtonien du liquide est modifié en un comportement rhéofluidifiant. Ainsi, le calcul de l'énergie dissipée dans le coin de liquide est possible, sans divergence et sans nécessiter l'introduction d'une distance de coupure ou autre longueur de glissement.

Ce traitement établi pour l'étalement d'une goutte de liquide semble pouvoir s'appliquer au cas du mouillage forcé d'une lame solide dans un liquide à une vitesse constante et imposée. La loi d'Hoffmann, résultat classique de l'étude de la dynamique de la ligne triple, reste bien vérifiée. Ce résultat suggère que l'essentiel de la dissipation visqueuse est dû à la viscosité newtonienne du liquide. Le comportement rhéofluidifiant réduisant la viscosité apparente dans la zone de plus fort cisaillement semble contribuer relativement peu au freinage pour les systèmes considérés.

5. Références

- [1] Huh C. and Scriven L.E., *J. Colloid Interface Sci.* **35**, 85 (1971).
- [2] de Gennes, P.G. *Rev. Mod. Phys.* **57**, 827 (1985).
- [3] Cox R.G., *J. Fluid Mech.* **168**, 169 (1986).
- [4] Carré A. and Woehl P., *Langmuir* **18**, 3600 (2002).
- [5] Woehl P. and Carré A., in "Contact angle, Wettability and Adhesion", ed. K.L. Mittal, VSP, Utrecht, Vol. **3**, 427 (2003).
- [6] Carré A., "Contact Angle, Wettability and Adhesion", ed. K.L. Mittal, VSP, Utrecht, Vol. **2**, 417 (2002).
- [7] Hoffmann J., *Colloid Interface Sci.* **50**, 228 (1975).

Quel avenir pour la rhéologie non-linéaire?

Th. Schweizer

Institut des Polymères, ETH Zurich, HCI H531, CH-8093 Zurich

Résumé : On présente différentes méthodes permettant de déterminer les contraintes normales par rhéométrie rotative. Les effets d'échauffement par dissipation visqueuse, de la complaisance du rhéomètre et des instabilités d'écoulement sont discutés. La limite de l'écoulement stable pour les solutions polymériques est déterminée par l'apparition de vortex radiaux ou axiaux. Le nombre de Deborah critique marque la vitesse maximale au-dessous de laquelle l'écoulement est toujours stable. Pour les polymères fondus, une rupture de l'échantillon est observée pour toutes les vitesses où des contraintes normales sont mesurées. La limite d'un test est ainsi caractérisée par une déformation plutôt que par une vitesse critique. Pour les solutions polymériques, les suspensions et les pâtes, la surface, où se produit l'instabilité, peut être séparée de la zone de mesure par la technique du cône immergé. Pour les polymères fondus, la technique du plateau partitionné permet de retarder l'observation des effets de la rupture. Ceci parce que le polymère entre la tige et la bordure de l'échantillon atténue sensiblement les perturbations liées au processus de rupture.

Abstract : Methods to determine normal stresses in polymer melts with rotational rheometers are presented. The effects of viscous dissipation heating, rheometer compliance, and flow instabilities are discussed. The limit of stable flow in tests with polymer solutions is determined by the formation of radial or axial vortices and can be characterised by a critical Deborah number corresponding to a maximum shear rate, below which flow is always stable. In polymer melts, edge fracture occurs at all shear rates where normal stresses are present and the end of a test is given by a critical strain rather than a shear rate. In polymer solutions, suspensions, and pastes the rim of the sample subjected to flow instabilities can be separated from the measuring zone by the immersed cone technique. For melts, the partitioned plate technique can be used to delay the observation of edge fracture because the melt between the measuring stem and the edge of the sample effectively damps oscillations from the fracturing edge.

Mots-clé : Contrainte normale, polystyrène, rupture de l'échantillon, déformation à la rupture, plateau partitionné

1. Introduction

L'importance de la rhéologie non-linéaire provient du fait que tous les procédés industriels se déroulent dans des conditions non-linéaires. Ainsi, on profite des effets rhéo-fluidifiants qui permettent d'injecter des polymères fondus à basse viscosité dans des cavités par des canaux étroits. L'écoulement stabilise les couches minces de polymères fondus pendant le soufflage des films ou des bouteilles. En revanche les effets élastiques provenant des contraintes normales provoquent des effets non voulus comme le gonflement en sortie de filière. Ces effets étant très importants, on désire mieux les comprendre en conduisant des expériences bien contrôlées et en améliorant les lois de comportement existantes.

Les expériences bien contrôlées sont soumises à différentes limitations provenant des rhéomètres utilisés et des échantillons avec leurs chaînes polymériques enchevêtrées. Ce texte traite des effets qui se déroulent à l'interface polymère fondu/air lors des expériences non-linéaires en cisaillement ainsi que des approches possibles pour les éviter ou tout au moins pour les retarder.

2. Expérience

L'ensemble des résultats présentés dans cet article a été obtenu avec du PS 158K à 190°C. Caractéristiques: $\eta_0=44500$ Pa.s, $M_w=335$ kg/mol, $M_w/M_n=2.85$, temps caractéristique $\lambda=1.4$ s. Des

essais à taux de cisaillement constant ont été conduits à l'aide d'un rhéomètre RMS800 de Rheometric Scientific.

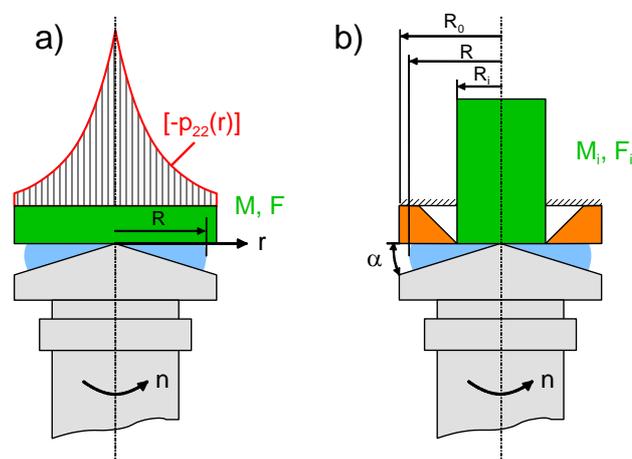


Fig.1 : Outils cône-plan (CP) et cône-plan partitionné (CPP) utilisés avec le rhéomètre RMS800. M, F et M_i, F_i sont le couple et la force normale mesurés sur le plateau (rayon R) ou sur la tige (rayon R_i) dans le cas du CP et CPP respectivement. Dans le cas du CPP, seule la tige est liée au capteur; l'anneau est solidaire du bâti du rhéomètre. $[-p_{22}(r)]$ symbolise la contrainte qui serait mesurée par un capteur de pression monté dans le plateau supérieur [voir 3]

Les géométries utilisées sont le cône-plan (CP) et le cône-plan partitionné (CPP), avec un angle α de 0.148 rad. Seuls les rayons représentatifs sont

indiqués sur la figure 1. Avec la géométrie CP classique (Fig. 1a) la viscosité $\eta=3M/2\pi R^3 \dot{\gamma}$ et la première différence des contraintes normales $N_1=2F/\pi R^2$ et avec CPP (Fig. 1b) η , N_1 et N_2 ont été mesurées dans la gamme des taux de cisaillement entre 0.1 et 30 s⁻¹ [1]. Les échantillons ont été fabriqués par moulage à chaud des granulés préalablement séchés sous vide. Pour la détermination de la première différence des contraintes normales N_1 , il suffit de calculer l'intégrale de la force normale sur l'échantillon de rayon R. Pour N_2 , il est nécessaire de déterminer la distribution radiale de $p_{22}(r)$. Trois méthodes sont couramment utilisées: (a) Montage sur la surface du plateau d'au moins quatre capteurs de pression pour mesurer directement $p_{22}(r)$ [2,3]. (b) Combinaison de tests en géométrie cône-plan et géométrie plan-plan [4]. (c) Détermination de N_2 à partir d'une série de tests effectués en géométrie CPP. Une tige de rayon R_i et des échantillons de différents rayons R sont utilisés. La force normale F mesurée correspond à une contrainte normale apparente N_{app} ,

$$N_{app} = \frac{2F}{\pi R_i^2} \quad (1)$$

qui dépend du rayon R de l'échantillon (cf. Fig. 2).

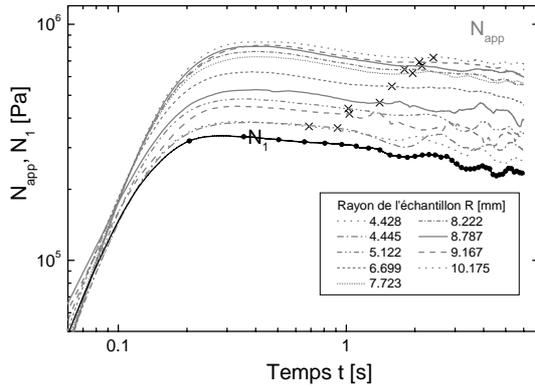


Fig.2 : Contrainte normale apparente N_{app} . Vitesse 30 s⁻¹, tige de rayon $R_i = 4$ mm, angle du cône 0.148 rad.

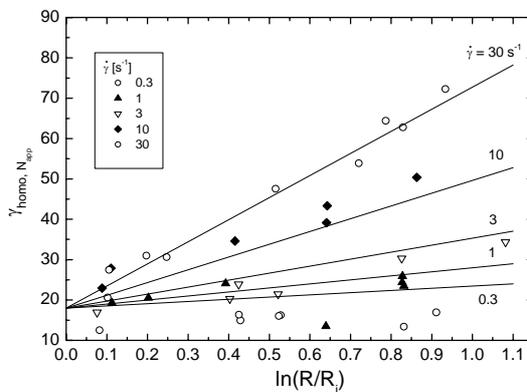


Fig.3 : Déformation à partir de laquelle les effets de la rupture de l'échantillon sont détectés dans la zone de mesure. On peut noter l'effet atténuant obtenu en utilisant

des échantillons tels que $R > R_i$. 0.3 s⁻¹: $R_i=10$ mm, 1 et 3 s⁻¹: $R_i=6$ mm, 10 et 30 s⁻¹: $R_i=4$ mm.

A partir de $N_{app}(\dot{\gamma}, t, R)$, les deux différences des contraintes normales $N_1(\dot{\gamma}, t)$ et $N_2(\dot{\gamma}, t)$ peuvent être extraites en appliquant la formule suivante [5,6] aux données isochrones.

$$N_{app} = N_1 + 2(N_1 + 2N_2) \ln\left(\frac{R}{R_i}\right) \quad (2)$$

Sur les courbes de la figure 2, on peut voir que le phénomène de rupture, qui se produit au bord de l'échantillon, perturbe le signal et se manifeste par l'apparition d'oscillations fortes dans l'évolution temporelle de la contrainte normale apparente. Les valeurs des déformations $\gamma_{homo, N_{app}}$, marquant le début d'apparition des effets liés à la rupture de l'échantillon (indiqué par des croix sur la Figure 2), sont reportées en fonction du rapport $\ln(R/R_i)$ sur la Figure 3. On peut noter également que les courbes obtenues pour $R \approx R_i$ présentent une diminution ininterrompue après l'épaulement. Par contre, les tests réalisés avec des échantillons plus grands (R voisin de 10 mm) montrent un régime stationnaire avant le déclin final.

3. Résultats et discussion

L'acquisition des données non-linéaires, telle qu'elle a été décrite dans la section précédente, est soumise aux restrictions suivantes.

Echauffement par dissipation visqueuse

Sous l'influence de la déformation accumulée et du frottement interne, de la chaleur est produite, ce qui entraîne une augmentation de la température de l'échantillon. Bird & Turian [7] ont montré que l'augmentation maximale de température $(T-T_0)_{max}$ est située au niveau du milieu de la bordure de l'échantillon et se calcule de la façon suivante :

$$(T-T_0)_{max} = \frac{\eta(\alpha R \dot{\gamma})^2}{8k} \quad (3)$$

où T_0 représente la température à la surface des outils et k la conductibilité thermique du fondu ($k=0.14$ W/mK pour le polystyrène). Il faut noter que αR est la hauteur de la bordure qui correspond à l'entrefer h en géométrie plan-plan. L'équation 3 montre que le seul moyen afin de limiter les effets d'échauffement et de réaliser des essais dans des conditions quasi isothermes est de réduire αR , en diminuant l'angle du cône. Une réduction de α est malheureusement défavorable si l'on considère les problèmes liés à la complaisance du rhéomètre (voir éq. 5).

L'échauffement par dissipation visqueuse ne peut pas être évité. Aux vitesses de cisaillement importantes, la chaleur est produite plus rapidement

qu'elle ne peut être dissipée par conduction au niveau des outils de mesure. L'effet sur les résultats est que les contraintes mesurées sont trop basses. En ce qui concerne les solutions polymériques, les conséquences ne sont pas établies de manière non équivoque. Pour les solutions, les instabilités d'écoulement se manifestent par la formation de vortex axiaux ou radiaux. Ces vortex apparaissent au-delà d'une vitesse critique, caractérisée par le nombre de Deborah De_{crit} ($De = \dot{\gamma} \lambda \alpha$). Le nombre Nahme,

$$Na = \frac{\eta_0 \beta (\alpha R)^2 \dot{\gamma}^2}{kT} \quad (4a)$$

$$\beta = \frac{E_a}{RT} \quad (4b)$$

quantifie la susceptibilité des propriétés rhéologiques du polymère aux changements thermiques. E_a est l'énergie d'activation thermique (58 kJ/mol pour le polystyrène). En jouant avec Na , de nombreux auteurs ont étudié la dépendance de De_{crit} avec l'échauffement visqueux. Si la plupart ont démontré un effet stabilisant sur l'écoulement [8, voir Fig. 6], l'effet contraire a également été observé [9].

Plage de fonctionnement limitée du capteur de force normale

La procédure de détermination de N_2 nécessite l'utilisation de toute une gamme d'échantillons de différentes tailles. Aux taux de cisaillement élevés, le rayon maximal est fonction de la plage de fonctionnement du capteur de force normale, qui est de 20N dans notre cas. Avec une tige telle que $R_i = 4\text{mm}$ et avec des échantillons de faibles rayons, on peut alors déterminer des viscosités jusqu'à 100 s^{-1} [1]. La détermination des contraintes normales nécessitant une certaine gamme de valeurs $\ln(R/R_i)$, cette méthode est en fait limitée à 30 s^{-1} . Le graphique 3 montre qu'en ce qui concerne la "déformation au début de la rupture de l'échantillon", des taux plus élevés ainsi que l'utilisation d'échantillons plus larges ne poseraient aucun problème et seraient même favorables. C'est la plage de fonctionnement insuffisante du capteur qui est vraiment l'élément limitant.

Complaisance du rhéomètre

Le comportement élastique du rhéomètre est inséparablement lié à la détermination des contraintes normales. Si pendant le démarrage d'un test des forces normales importantes apparaissent, le polymère fondu est soumis à un écoulement d'écrasement - à cause de l'ouverture du bâti du rhéomètre - qui relaxe sur une échelle de temps t_A [10].

$$t_A = \frac{6\pi R \eta_0}{K_A \alpha^3} \quad (5)$$

Si la rigidité K_A [$2 \cdot 10^7 \text{ N/m}$ pour le RMS800] du rhéomètre est insuffisante, un délai est observé dans la croissance de la contrainte normale en fonction du temps, comme l'illustre l'exemple de la Figure 4.

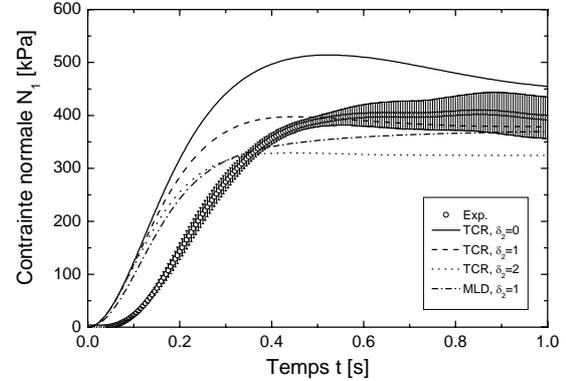


Fig.4 : Comportement de la première différence des contraintes normales N_1 au démarrage d'un test à 10 s^{-1} . Les symboles représentent les données mesurées et les lignes, les prédictions théoriques [11].

Accélération des outils

Comme on peut le voir sur la figure 2, pour des vitesses élevées, les contraintes maximales sont atteintes après quelques dixièmes de secondes. Si on compare cette valeur avec la durée de 0.06 s nécessaire pour accélérer l'outil de mesure relié au servomoteur, on voit que la partie croissante de la courbe n'est pas encore mesurée dans des conditions de vitesse constante. Ceci est également à considérer lors de la discussion des résultats.

Instabilité d'écoulement

L'apparition d'instabilités d'écoulement est un sujet souvent discuté mais encore peu compris.

La plupart des travaux de la littérature concernent le cisaillement de systèmes peu enchevêtrés comme des solutions polymériques en géométrie Couette, et des suspensions et des pâtes en géométrie cône-plan ou plan-plan. L'apparition d'instabilités comme les vortex ou les fissures semi-circulaire au milieu de la bordure est étudiée. Ainsi, on établit des diagrammes de stabilité [voir 8 pour un exemple]. La limite de stabilité est caractérisée par un nombre De_{crit} qui peut être traduit par un taux de cisaillement critique au-dessus duquel aucun état stationnaire ne peut être établi.

Par contre, peu d'études traitent du cas des polymères fondus. L'instabilité ne se manifeste pas nécessairement sous la forme d'une fissure semi-circulaire au milieu de la bordure de l'échantillon. On observe plutôt des bandes de cisaillement diagonales qui deviennent plus prononcées lorsqu'on augmente la déformation. Par rapport aux solutions,

la différence majeure est que la "rupture" se manifeste pour une déformation critique γ_{homo} plutôt qu'au-dessus d'une vitesse de cisaillement critique (De_{crit}). La Fig. 3 montre que $\gamma_{\text{homo}}|_{\ln(R/R_i)=0}$ pour le polymère choisi ne dépend pratiquement pas de la vitesse: $15 < \gamma_{\text{homo}} < 20$.

Par ailleurs, il a été proposé que les instabilités apparaissent lorsque la deuxième différence des contraintes normales atteint une valeur critique $N_{2,\text{crit}}$ [12], donnée par :

$$-N_{2,\text{crit}} = \frac{K\Gamma}{\alpha R} = \frac{K'\Gamma}{a} \quad (6)$$

où Γ est la tension superficielle polymère/air, K ou K' des constantes, qui - pour un matériau donné - dépendent de la température et du taux de cisaillement et a est le rayon d'une fissure semi-circulaire au niveau de la bordure de l'échantillon. La pertinence de $N_{2,\text{crit}}$ en tant que paramètre critique a été vérifiée par des expériences avec des solutions [13] et également par une approche de mécanique de la rupture [4].

L'applicabilité de l'éq. 6 aux polymères fondus n'est pas établie. Les valeurs de N_2 proviennent en général d'une combinaison de tests réalisés avec différents rayons (méthode du plateau partitionné) ou différentes géométries (méthode de combinaison cône-plan / plan-plan). Pour ces raisons, il est difficile de définir un "rayon de stabilité" pour calculer αR dans l'éq. 6. En outre, les instabilités se présentant sous la forme de bandes de cisaillement diagonales, il est difficile - même avec des moyens optiques - de déterminer un rayon de fissure représentatif, comme cela est pratiqué avec succès pour les solutions polymériques [12].

La Fig. 5 montre quelques résultats de $N_{2,\text{crit}}$ pour des polystyrènes fondus possédant une distribution large ou étroite en masses moléculaires. D'un point de vue pratique, même si l'on connaît $N_{2,\text{crit}}(\dot{\gamma})$ pour un matériau donné, cette quantité ne permet pas de prédire la fin du régime stable. En outre $N_2(t)$ présente un fort épaulement. C'est à dire que la valeur $N_{2,\text{crit}}$ est atteinte par deux valeurs du temps ou de la déformation.

Les nombres de Deborah d'une solution polymérique et d'un fondu, calculés pour la géométrie cône-plan sont donnés par

$$De_{\text{crit}} = \pi\sqrt{2/5(1-S)} \quad (7)$$

avec $S=\eta_{\text{solvent}}/\eta_{\text{solution}}$ [14], et sont comparés dans la Fig. 6.

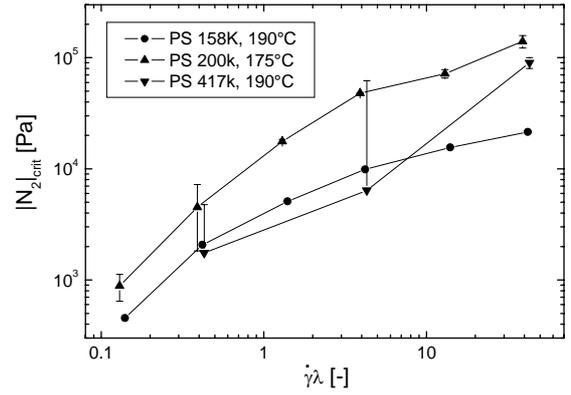


Fig.5 : Deuxième différence des contraintes normales $|N_2|$ au début de la rupture ou en régime stationnaire. Géométrie cône-plan partitionné, $\alpha=0.148\text{rad}$. Masse moléculaire: PS 158: $M_w=336\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n=2.85$, PS 200k: $M_w=200\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n=1.06$, PS 417k: $M_w=417\text{ kg/mol}$, $M_w/M_n=1.06$.

L'expression (7) a été établie pour un fluide de type Oldroyd-B afin de décrire l'apparition d'instabilités en fonction de la concentration du polymère dans le solvant. Il n'est cependant pas clair que l'éq. 7 soit applicable aux polymères fondus ($S=0$). En tous cas, l'existence d'une valeur De_{crit} impliquerait l'existence d'une vitesse maximale au-dessous de laquelle l'écoulement devrait être stable. Dans l'exemple du PS 158K de la Fig. 3 ($\lambda=1.4\text{s}$, $\alpha=0.148\text{rad}$), on obtient $\dot{\gamma}_{\text{crit}} \approx 10\text{ s}^{-1}$, ce qui constitue une valeur trop élevée. Il est imaginable que l'écoulement reste stable aux vitesses où il n'y a plus d'effets élastiques (régime linéaire). Cela signifierait pour le PS 158K que $\dot{\gamma}_{\text{crit}} < 0.01\text{ s}^{-1}$.

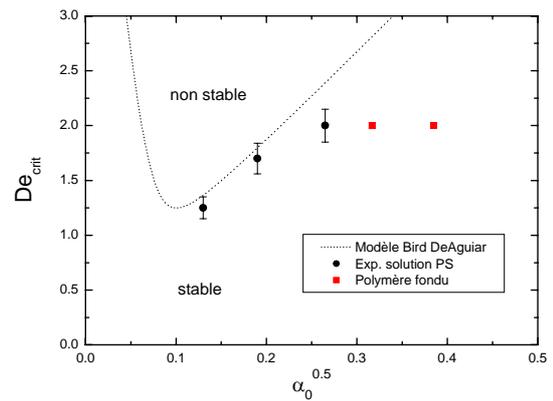


Fig.6 : De_{crit} pour une solution polymérique [8]. Les symboles carrés correspondent à De_{crit} pour un polymère fondu (éq. 7, $S=0$). Les cercles sont des données expérimentales montrant qu'un angle α plus large est favorable à la stabilité à cause de l'effet stabilisant de l'échauffement thermique.

4. Conclusions

Concernant le choix de l'angle du cône, il faut trouver un compromis pour satisfaire les équations 3 et 5. Si l'on dispose d'un rhéomètre de construction rigide, on peut choisir un angle voisin de 4-6°, autrement, 8-10° sont nécessaires et il faut tolérer un échauffement plus prononcé.

En pratique, la rupture de l'échantillon est inévitable et difficile à retarder. Un moyen de retarder cette rupture est d'immerger l'interface polymère/air et ainsi d'éloigner la "zone de la rupture" de la zone de mesure. Cette idée, réalisée avec succès pour des solutions polymériques [2] et des suspensions [15], ne peut s'appliquer aux polymères fondus parce que le champ d'écoulement en dehors de la zone de mesure est mal défini et sa contribution aux contraintes mesurées inconnue.

La seule possibilité est l'utilisation de la géométrie cône-plan partitionné avec des échantillons de taille $R \square R_i$. Le succès de cette approche est montré dans les graphiques 2 et 3. Le début de la rupture de l'échantillon, tel qu'il apparaît dans la zone de mesure, est substantiellement retardé par l'utilisation d'échantillons de grandes tailles. Evidemment, le polymère fondu entre la bordure de l'échantillon et la fente annulaire atténue sensiblement les perturbations provenant de la bordure soumise au phénomène de rupture. Si l'on effectue des tests dans la gamme $0.5 < \ln(R/R_i) < 1$, on peut presque doubler la déformation, pour laquelle les effets de la rupture apparaissent, et ainsi éventuellement atteindre l'état stationnaire, ce qui ne serait pas possible avec une géométrie cône-plan traditionnelle.

Pour conclure, il faut mentionner les désavantages de la méthode CPP présentée:

- la nécessité de nettoyer régulièrement la fente annulaire entre la tige et l'anneau solidaire du bâti
- l'utilisation de quantités de polymère importantes pour la préparation de larges échantillons. Ceci peut s'avérer problématique dans le cas des polymères rares
- le plateau partitionné ne peut être installé que sur les rhéomètres possédant un capteur de force, dont le principe n'implique aucun déplacement (force rebalance transducer)

5. Références

[1] Schweizer T. (2003). J. Rheol. **47**(4): 1071-1085.

[2] Adams N., Lodge A. (1964). Phil. Trans. Royal Soc. London, Serie A **256**(1068): 149-184.

[3] Baek S.G., Magda J. (2003). J. Rheol. **47**(5): 1249-1260.

[4] Tanner R.I., Keentok M. (1983) J. Rheol. **27**(1): 47-57.

[5] Meissner J., Garbella R., Hostettler J. (1989). J. Rheol. **33**(6): 843-864.

[6] Schweizer T. (2002). Rheol. Acta **41**: 337-344.

[7] Bird R.B., Turian R.M. (1962). Chem. Eng. Sci. **17**: 331-334.

[8] Rothstein J.P., McKinley G.H. (2001). Phys. Fluids **13**(2): 382-396.

[9] White J.M., Muller S.J. (2003) J. Rheol. **47**(6): 1467-1492

[10] Vrentas C.M., Graessley W.W. (1981). J. Non-Newtonian Fluid Mech. **9**: 339-355.

[11] Schweizer T., van Meerveld J., Öttinger H.C. (2004). J. Rheol., accepté

[12] Keentok M., Xue S.C. (1999). Rheol. Acta **38**: 321-348.

[13] Lee C.S., Tripp B.C., Magda J.J. (1992). Rheol. Acta **31**: 306-308.

[14] Shaqfeh E.S.G. (1996) Ann. Rev. Fluid Mech. **28**: 129-185.

[15] Mall-Gleissle S.E., Gleissle W., McKinley G.H., Buggisch H. (2002). Rheol. Acta **41**: 61-76.

Cisaillement en géométrie Couette d'une pâte granulaire : écoulement et ségrégation

Barentin C.**, Lenoble M.*, Pouligny B.*, Snabre P.*

*Centre de Recherche Paul-Pascal - av A. Schweitzer - 33600 Pessac

** LPMCN université Claude-Bernard Lyon 1 et CNRS – 69622 Villeurbanne

Résumé : nous nous intéressons à un matériau granulaire mouillé, constitué d'un mélange de grosses et de petites particules immergées dans un fluide visqueux, et cisailé en géométrie Couette. Le mélange est transparent, ainsi que le rhéomètre. Nous pouvons donc mettre en œuvre des techniques optiques afin de connaître la répartition des espèces et le profil de vitesse sous cisaillement. Nous montrons que le mouvement des particules résulte de la superposition de l'écoulement laminaire principal et d'un écoulement secondaire dans le plan radial. L'écoulement laminaire est non linéaire, et on observe généralement qu'il se localise près de la paroi mobile. Dans cette situation, on constate une ségrégation intense le long de la frontière de l'écoulement.

Abstract : we study the behaviour of a wet granular material sheared in a Couette cell. The material is made of 2 species of particles : small and big ones immersed in a viscous fluid. The mixture and the shearing apparatus are transparent so that optical techniques can be implemented to measure concentration and velocity profiles under shear. We show that the particles trajectories are the consequence of two superimposed flows. There exists a secondary flow, in the plane perpendicular to the main laminar flow. The laminar flow is non linear and generally localized near the moving wall. When localization occurs, it induces a strong segregation phenomenon at the flow boundary.

Mots-clé : ségrégation, écoulement

1. Introduction

On appelle « pâte granulaire » une suspension concentrée de particules immergées dans un fluide visqueux. Les exemples de tels matériaux sont nombreux dans la nature (boues, laves...) comme dans l'industrie (propergols, bétons, préparations agroalimentaires...). Dans la plupart des applications, il est très important que la composition du matériau soit homogène. Or il se trouve que les vibrations et les cisaillements auxquels le matériau est soumis au cours de sa mise en œuvre peuvent entraîner une séparation des grains en fonction de leurs propriétés physiques.

Nous nous intéressons à la ségrégation de taille induite par cisaillement dans une pâte granulaire constituée de 2 familles de billes plongées dans un fluide de moindre densité [1].

2. Dispositif expérimental

La géométrie de cisaillement choisie est une cellule de Couette.

L'échantillon est constitué de 2 familles de billes : grosses (diamètre moyen $\langle d_g \rangle = 190 \mu\text{m}$) et petites ($\langle d_p \rangle = 20 \mu\text{m}$). On étudie deux types d'échantillons désignés dans la suite « monodisperse » et « bidisperse ». Les échantillons monodisperses ne contiennent que des grosses particules, les échantillons bidisperses contiennent 84 % de grosses billes et 16 % de petites billes. Les 2 populations de billes sont en PMMA (densité $1,2 \text{ g/cm}^3$). Le fluide

suspendant (densité $0,9 \text{ g/cm}^3$, viscosité $0,02 \text{ Pa.s}$) a été choisi de manière à avoir le même indice de réfraction que celui du PMMA. Le mélange est donc transparent.

Le fluide est introduit en excès, de manière à maintenir une couche de fluide pur au dessus de la suspension proprement dite. La fraction volumique solide dans la suspension est alors fixée par le compromis entre les phénomènes de sédimentation et de dilatance sous cisaillement.

La pâte est introduite dans une cellule de Couette dont les cylindres sont en PMMA, afin d'assurer la transparence de l'ensemble Couette+échantillon. Pour suivre le comportement des billes sous cisaillement, une faible fraction d'entre elles est imprégnée avec un colorant fluorescent. Deux colorants sont utilisés : un pour chaque espèce de particules. Par un choix judicieux des longueurs d'onde d'excitation et d'observation, on accède indépendamment aux champs de concentration et de vitesse de chaque catégorie de billes.

Le schéma du dispositif expérimental vu de dessus est donné sur la figure 1.

L'échantillon de pâte (figuré par l'anneau gris foncé) est placé entre le rotor (diamètre 30 mm) et le stator (diamètre 40 mm). Il est éclairé par le dessous à l'aide d'une feuille laser générée par un miroir tournant. La caméra placée après le filtre permet de recueillir l'émission fluorescente. Les images sont traitées sur ordinateur. Pour éviter les distorsions qui

seraient induites par la paroi cylindrique extérieure du stator, on plonge la cellule de Couette dans un récipient parallélépipédique, « l'oléarium », rempli du liquide adapté en indice. La caméra d'observation et la feuille laser sont fixes dans le repère du laboratoire, en revanche le bloc oléarium+Couette peut être déplacé pour que la feuille laser éclaire n'importe quel plan de l'échantillon.

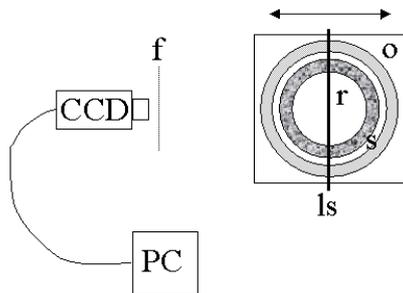


Fig.1. Dispositif expérimental pour l'observation par imagerie de fluorescence. r désigne le rotor, s le stator et o l'oléarium. La feuille laser ls illumine l'échantillon par le dessous. L'émission fluorescente filtrée par f est détectée par une caméra CCD reliée à un ordinateur.

Pour obtenir les champs de concentration, un logiciel a été développé. Il permet de corriger l'image des inhomogénéités de luminosité induites par la caméra (*vignetting*), puis il utilise simplement la proportionnalité entre niveau de gris dans l'image et fraction volumique de billes pour construire la carte de répartition des espèces. Pour obtenir des champs de vitesse, on enregistre un film d'une centaine d'images à une fréquence telle que l'on puisse suivre les marqueurs d'une image à l'autre. Un logiciel de vélocimétrie par imagerie de particules (PIV) fondé sur le calcul de la fonction de corrélation de deux images successives permet de remonter au déplacement et donc à la vitesse des marqueurs.

Le montage décrit ci-dessus ne permet de mesurer que la composante principale (« laminaire ») de l'écoulement. Cette composante est un ensemble de trajectoires circulaires, horizontales et coaxiales. En régime stationnaire, ces trajectoires sont représentables par une vitesse angulaire $\omega(r,z)$ qui ne dépend que de la distance à l'axe r et de l'altitude z , mesurée à partir du fond du stator, pas de la coordonnée angulaire θ . Le mouvement réel des particules est plus complexe. Rien n'exclut en principe l'existence d'une convection non laminaire. Par ailleurs, les particules se déplacent par sauts, à la manière d'un diffuseur brownien [2]. Pour examiner ces deux points, nous avons équipé une seconde cellule de Couette, identique à la précédente, avec un dispositif permettant de suivre un marqueur fluorescent sous cisaillement (poursuite de

particules), et d'enregistrer les positions qu'il occupe au cours du temps.

3. Résultats

3.1 Ecoulement principal

Nous avons comparé les profils de vitesse obtenus avec les deux types d'échantillons, monodisperse et bidisperse. Les profils de vitesse sont mesurés par PIV pour différentes vitesses de rotation du cylindre intérieur. Ils sont donnés sur la figure 2.

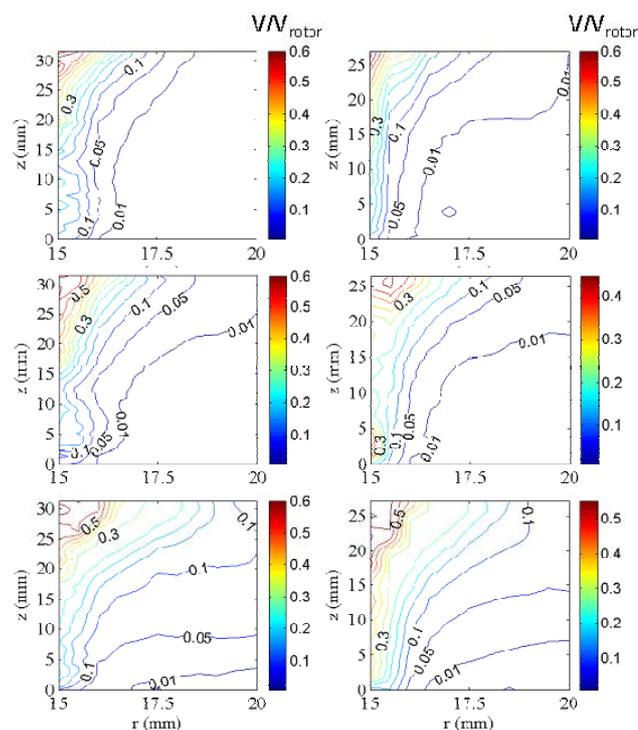


Fig 2. Lignes isovitesse obtenues par PIV. La vitesse normalisée par la vitesse du rotor se lit sur l'échelle des couleurs, ou sur les lignes de niveau. Dans cette représentation, le rotor se situe en $r=15$ mm et le stator en $r=20$ mm. Les vitesses de rotation imposées sont, de haut en bas : 3, 5 et 10 tours/mn. A gauche : profils pour l'échantillon bidisperse, à droite : profils pour l'échantillon monodisperse.

Conformément à ce qui a déjà été observé dans des milieux analogues [1,3], l'écoulement est non-linéaire. A faible vitesse (3 et 5 tours/mn), seule une région limitée de la pâte est entraînée par le rotor ; cette zone cisailée coexiste avec une zone quasi-solide située contre le stator et vers le fond de l'appareil. Cette zone solide tend à disparaître quand on augmente la vitesse du rotor. Bien que les parois des appareils aient été rendues rugueuses, on y observe du glissement. Le glissement est plus important dans le bas de l'échantillon. Enfin, la comparaison des profils obtenus en monodisperse et en bidisperse indique que le profil de vitesse est peu sensible à la composition du mélange [1].

3.2 Écoulement secondaire

Nous utilisons le montage de poursuite de particules pour affiner notre description de l'écoulement. L'échantillon étudié est monodisperse. Quelques trajectoires significatives sont données sur la figure 3, ainsi que la tendance associée pour chacune des vitesses étudiées. Les flèches sur les trajectoires indiquent le sens de parcours. Dans cette représentation, le mouvement principal dans la direction θ est supprimé, on ne détecte que les mouvements dans le plan (r,z) .

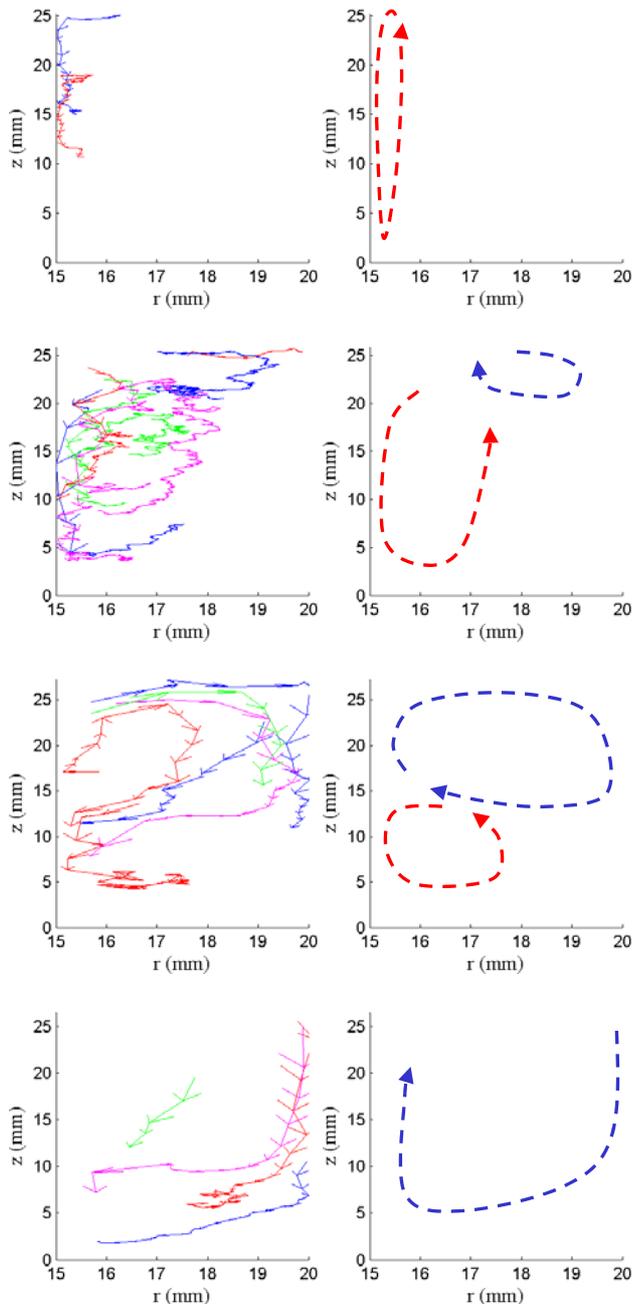


Fig 3. A gauche : quelques trajectoires de particules individuelles obtenues aux vitesses de cisaillement 0.5, 3, 10 et 14 tours/mn et les tendances dégagées à droite. Le rotor se situe en $r=15\text{mm}$, le stator est en $r=20\text{mm}$.

Poursuivre une particule au cours du cisaillement s'avère difficile quand la particule explore des régions fortement cisailées et nécessite de la patience quand elle atteint au contraire des régions relativement immobiles. Ces deux raisons expliquent le nombre limité des trajectoires relevées. Ce nombre est néanmoins suffisant pour que se dégage une tendance fiable : l'écoulement secondaire consiste en deux rouleaux superposés. Le rouleau supérieur qui est dominant à forte vitesse est ascendant le long du rotor. Ce rouleau est situé dans la partie l'échantillon où l'écoulement occupe tout l'entrefer du Couette. La de cette région, et, corrélativement, celle du rouleau augmentent avec la vitesse du rotor. Le rouleau inférieur est dominant à faible vitesse, il est descendant au rotor. Enfin, le déplacement des particules est toujours beaucoup plus rapide le long du rotor, c'est-à-dire dans la zone cisailée. Dès qu'on s'éloigne de cette région, les particules ralentissent fortement. Près du rotor, les vitesses descendantes sont de l'ordre du mm/mn (mesures pour 0.5, 3 et 10 tours/mn seulement).

A notre connaissance, l'observation des rouleaux secondaires n'a jamais été rapportée. Vue l'importance des phénomènes convectifs pour rendre compte de nombreux processus de séparation d'espèce (effet Soret [4] ou effet de noix du Brésil [5] par exemple), la mise en évidence de ces rouleaux nous semble une étape importante vers la compréhension des phénomènes de ségrégation dans une pâte granulaire (voir section suivante). Cependant, il reste à déterminer le rôle exact de ces mouvements, ainsi que leur origine physique.

3.3 Ségrégation

Le mélange utilisé est bidisperse. L'état initial est préparé à chaque fois en faisant tourner le rotor à 25 tours/mn pendant 60 mn. A cette vitesse, l'agitation est très forte, et on efface le motif de ségrégation précédent. L'échantillon est ensuite laissé au repos pendant 45 mn au cours desquelles il sédimente. Le processus de sédimentation conduit à la formation d'une fine couche ($\sim 1\text{mm}$) de petites particules au dessus d'un sédiment homogène de grosses et petites billes. Le cisaillement est imposé pendant environ 48 h, au bout desquelles on mesure la répartition de chaque population. Les cartes de concentration sont données sur la figure 4.

Aux faibles vitesses de cisaillement (3 et 5 tours/mn), on observe que les répartitions des petites et des grosses billes sont très différentes. Les grosses billes sont réparties de manière à peu près homogène dans l'échantillon (les pics de concentration à la surface de la pâte sont des artefacts). Les petites billes se sont accumulées sur un motif en forme de cloche occupant la partie inférieure du Couette. On retrouve cette cloche en négatif sur la carte des

grosses billes : la concentration en petites billes le long de la cloche est si importante (autour de 30%), qu'elles ne peuvent plus se loger dans les interstices entre les grosses billes. Entre les cartes de répartition des petites billes obtenues à 3 et 5 tours/mn, la différence principale est la position de la cloche par rapport au rotor : elle est plus près du rotor à 3 tour/mn qu'à 5. A la vitesse 10 tours/mn, la répartition des petites billes devient relativement homogène.

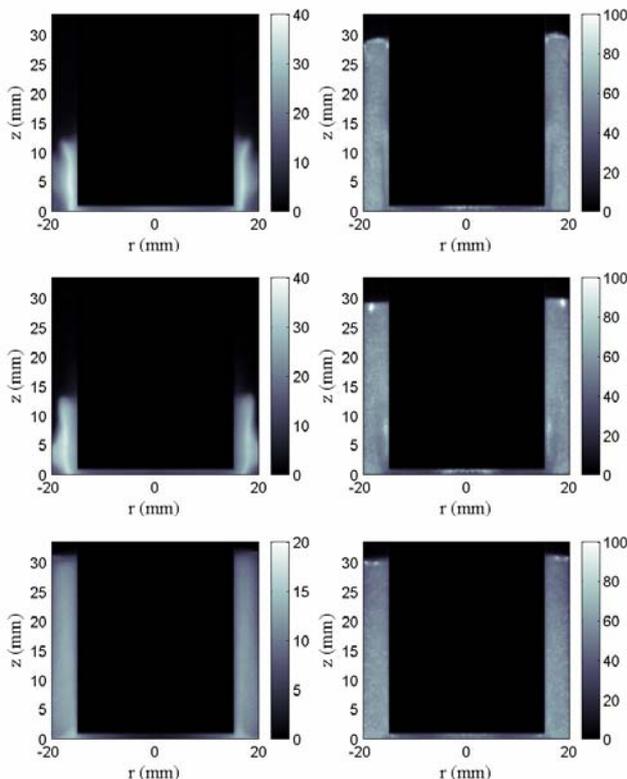


Fig 4. Cartes de fraction volumique obtenues après 48h de cisaillement aux vitesses respectives 3, 5 et 10 tours/mn (de haut en bas). A gauche : répartition des petites billes, à droite répartition des grosses billes. Les échelles de couleur sont graduées en %.

Si l'on compare les profils de concentration de la figure 4 avec les profils de vitesse de la figure 3, on constate une très forte corrélation : la cloche sur laquelle s'accroissent les petites billes coïncide avec la limite de la portée du champ des vitesses. La disparition de la zone solide à 5 tours/mn correspond ainsi à la disparition de la figure de ségrégation en cloche.

3.4 Expérience complémentaire

Les expériences de ségrégation montrent que la condition *sine qua non* pour observer la ségrégation est la coexistence d'une zone solide et d'une zone fluide dans l'échantillon. Dans les expériences précédentes, l'existence de cette zone solide dépend de la vitesse du rotor. Qu'arrive-t-il à l'échantillon si on crée de manière « artificielle » la zone solide poreuse ?

Nous nous sommes placés dans la situation où le rotor tourne suffisamment vite pour que tout l'échantillon soit cisailé (il n'y a normalement plus de ségrégation) mais nous avons modifié le stator. Le stator en PMMA est remplacé par un cylindre grillagé (maille 100 μ m). Dans l'oléarium, le fluide adapté en indice est remplacé par une suspension de grosses particules. Le stator grillagé constitue donc une frontière entre un milieu poreux statique (dans l'oléarium) et une suspension cisailée (dans le Couette). Seul le fluide et les petites billes peuvent traverser cette frontière. Dans cette expérience, la mesure des concentrations est malaisée car la grille est relativement opaque. Nous nous sommes donc contentés d'une comparaison qualitative des répartitions des petites billes avant et après cisaillement. La figure 5 présente le résultat de la division entre les images finale et initiale.

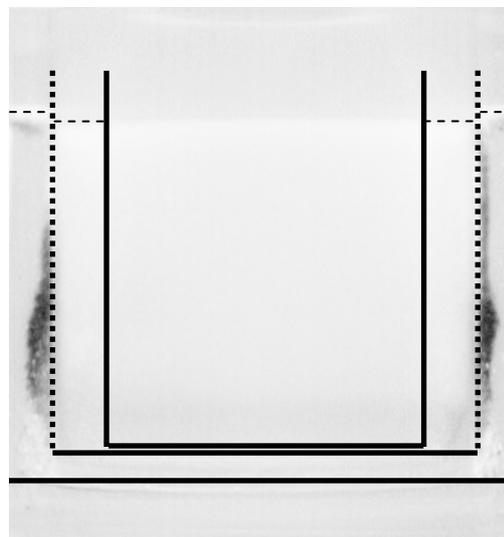


Fig 5. Expérience avec un stator grillagé. L'image est obtenue par division de l'image après cisaillement par l'image avant cisaillement. Les régions enrichies en particules apparaissent en foncé. Les zones appauvries sont plus claires. En trait gras : le rotor, le stator et l'oléarium (partiellement visible). En trait fin pointillé : le niveau de remplissage du Couette et de l'oléarium par les particules.

On constate la réapparition du phénomène de ségrégation : les petites billes initialement contenues dans l'entrefer du Couette ont traversé le stator pour s'accumuler dans l'oléarium, à proximité de la paroi grillagée, c'est-à-dire à la frontière de l'écoulement.

4. Conclusion

Nous avons montré que le cisaillement d'une suspension granulaire conduit à des profils de vitesse non linéaires, avec possibilité de localisation de l'écoulement aux faibles vitesses d'entraînement. Superposé à cet écoulement laminaire existe un écoulement secondaire lent, dont l'origine est encore non comprise. Les expériences ont également permis de mettre en évidence un phénomène de ségrégation intense sous cisaillement, qui n'a lieu que si un

sédiment solide coexiste avec la zone cisailée. On observe alors une forte accumulation des petites particules le long de la frontière entre ces deux régions.

Une hypothèse qui permettrait à la fois d'expliquer l'allure du motif de ségrégation et l'existence de l'écoulement secondaire serait l'existence d'une circulation de fluide à travers la frontière entre la zone cisailée et le sédiment. On peut imaginer que les petites billes, entraînées par le fluide, traversent la frontière de l'écoulement, puis que, par un processus de filtration-colmatage, elles s'accumulent à cet endroit. L'écoulement secondaire pourrait s'expliquer de la même manière, mais en tenant compte cette fois de la condition de conservation de la masse, qui impose aux trajectoires des grosses particules d'être bouclées.

Nous avons entrepris des mesures de pression dans le fluide sous cisaillement afin de vérifier la validité d'un tel scénario.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier SNPE-Matériaux-Energiétiques pour son soutien financier. M. L. remercie la DGA pour le financement de sa thèse.

Références bibliographiques

- [1] Barentin C., Azanza E. and Pouligny B. Flow and size segregation in sheared granular slurries. *Europhys. Lett.*, 66 (1), 139-145 (2004).
- [2] Leighton D. and Acrivos A. Measurement of shear-induced self-diffusion in concentrated suspensions of spheres. *J. Fluid Mech.* 177, 109-131 (1987).
- [3] Coussot P., Raynaud J. S., Bertrand F., Moucheron P., Guilbaud J. P., Huynh H. T., Jarny S. and Lesueur D. Coexistence of liquid and solid phases in flowing soft-glassy materials. *Phys. Rev. Lett.*, 88 (2002) 218301.
- [4] Onsager L. Reciprocal relations in irreversible processes, II. *Phys. Rev.*, 38, 2265-2279 (1931).
- [5] Duran J., Mazozi T., Clément E. and Rajchenbach J. Size segregation in a two dimensional sandpile : convection and arching effects. *Phys. Rev. E*, 50, 5138-5141 (1994).

Influence de la nature et de l'état de surface des grains sur le comportement rhéologique de matériaux granulaires vibrés

Ph. Marchal, N. Smirani, L. Choplin

*Centre de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes,
GEMICO, Groupe ENSIC, 1, rue Grandville, BP 451, 54001 Nancy, France.*

Résumé : A l'aide d'un nouveau prototype de rhéomètre à poudre, des tests de caractérisation ont été réalisés, en régimes permanent et oscillatoire, sur des milieux granulaires de diverses natures (billes de verre, semoule, poudres laitières, silice poreuse,...), soumis à des vibrations mécaniques de fréquences et d'amplitudes variables. Les résultats obtenus montrent que la méthode est suffisamment discriminante pour établir des relations entre le comportement rhéologique des matériaux granulaires considérés et les caractéristiques physico-chimiques des grains qui les composent.

Abstract : By means of a new prototype of powder rheometer, characterisation tests have been performed, in permanent and oscillatory regimes, on various granular media (glass beads, semolina, milk powders, porous silica...), submitted to mechanical vibrations of variable frequencies and amplitudes. The experimental results show that the method is discriminating enough to provide relationships between the rheological behaviour of the granular materials considered and the physicochemical characteristics of the constitutive grains.

Mots clés : Physique statistique; Rhéologie; Fluidisation; Milieux granulaires denses; Etat de surface

1. Introduction

Les matériaux granulaires sont d'un intérêt majeur dans de nombreux secteurs industriels tels que la cosmétologie, la pharmacologie, l'agroalimentaire ou les matériaux de construction. Leur mise en œuvre est fortement conditionnée par leurs propriétés rhéologiques qui sont liées, pour une large part, à la configuration spatiale et à la mobilité des grains. Leurs configurations accessibles et leur mobilité dépendent essentiellement des caractéristiques physico-chimiques et géométriques de leur surface. Cependant, peu de techniques sont actuellement disponibles pour établir des relations entre les propriétés rhéologiques globales des poudres et les caractéristiques structurelles locales des grains qui les composent.

De ce fait, dans la continuité de nos travaux précédents [1], nous avons développé un nouveau prototype de rhéomètre à poudre (figure 1) qui s'installe aisément sur un rhéomètre à contrainte imposée de type AR2000 (1) (TA Instruments), selon le même principe que les autres modules optionnels qui équipent cet appareil. La cellule de mesure est constituée d'un outil de type scissomètre à quatre pales (2) qui plonge dans une cuve cylindrique (3) munie de chicanes visant à éviter le glissement des échantillons de poudres à la paroi. La cuve est fixée sur un mini-vibreux (4) connecté à un

générateur de signaux (5) et un amplificateur (6) qui permettent de soumettre les échantillons à des vibrations mécaniques de fréquences et d'amplitudes variables. Ces vibrations dont l'intensité est contrôlée au moyen d'un accéléromètre (7) et de son amplificateur (8), induisent une réorganisation spatio-temporelle des particules qui permet d'interpréter les expériences dans le cadre de la thermodynamique des milieux granulaires [2-13] et plus précisément sur la base de la distribution canonique du volume libre des grains [14, 15]. Les résultats des mesures peuvent être interprétés à l'aide du modèle du "Château de sables mouvants" [1] que nous avons développé dans ce cadre théorique et qui permet, notamment, de décrire l'évolution de la viscosité η avec la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, la fréquence de vibration f et le volume libre moyen des grains \bar{v}_f , dont l'expression est la suivante :

$$\eta = \frac{G}{g\dot{\gamma} + f \exp(-\xi v_f^*/\bar{v}_f)} = \frac{\eta_0}{1 + \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c} \quad (1)$$

avec $\eta_0 = G f^{-1} \exp(\xi v_f^*/\bar{v}_f)$ et $\dot{\gamma}_c = f \exp(-\xi v_f^*/\bar{v}_f)/g$.

G et g sont des facteurs géométriques dépendant de la topologie des grains, ξ un facteur de recouvrement des volumes libres des grains et v_f^* le volume libre minimum dont doit disposer un grain pour pouvoir migrer.



Figure 1 : Rhéomètre à poudre et cellule de mesure.

2. Application à la caractérisation de poudres laitières

2.1 Régime permanent

La figure 2 montre l'évolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement de deux poudres laitières, notées PUF et PPCN, de compositions et de granulométrie voisines (tableau 1). Les tests ont été réalisés en régime permanent, à contrainte imposée, en soumettant les échantillons à des vibrations sinusoïdales de 50 Hz de fréquence et de 0.162 mm d'amplitude. Les rhéogrammes présentent un plateau newtonien suivi d'une zone de rhéofluidification qui tend vers le régime frictionnel dès que le cisaillement devient prépondérant par rapport aux vibrations. Les résultats obtenus montrent que la méthode de caractérisation permet de mettre en évidence des différences de comportements rhéologiques significatives, en dépit

de la grande similitude des échantillons. Ces différences sont quantifiées par les valeurs des paramètres d'ajustement de l'équation en médaillon sur la figure 2 et sont rassemblés dans le tableau 1. Cette équation est une forme "étirée" de l'équation (1) où le paramètre m est introduit pour intégrer l'écart au régime frictionnel. Cet écart a été observé expérimentalement dans le cas de poudres non-modèles alors que dans les mêmes conditions opératoires $m=1$ pour des billes de verre sphériques et monodisperses. Ce paramètre semble donc être une caractéristique rhéologique des échantillons, comme dans le cas des milieux moléculaires ou colloïdaux, au même titre que les paramètres η_0 et $\dot{\gamma}_c$. La forme macroscopique de l'équation qui en résulte et son interprétation phénoménologique sont ainsi tout à fait analogues à celles du modèle d'Ellis, en dépit des différences de nature des processus microscopiques sous-jacents.

Poudre	Granulo. (μm)	Eau %	Cendres %	Protéines %	Lipides %	Lactose %	Total %	η_0 Pa.s	$\dot{\gamma}_c$ s^{-1}	m
PUF	301	4.3	6.5	66.44	0.3	21.71	99.25	4979	$0.78 \cdot 10^{-3}$	0.73
PPCN	301	4.21	7.53	85.96	0.33	0.41	98.44	2148	$2.07 \cdot 10^{-3}$	0.72

Tableau 1 : Granulométries, compositions et paramètres d'ajustement rhéologiques des poudres laitières PUF et PPCN.

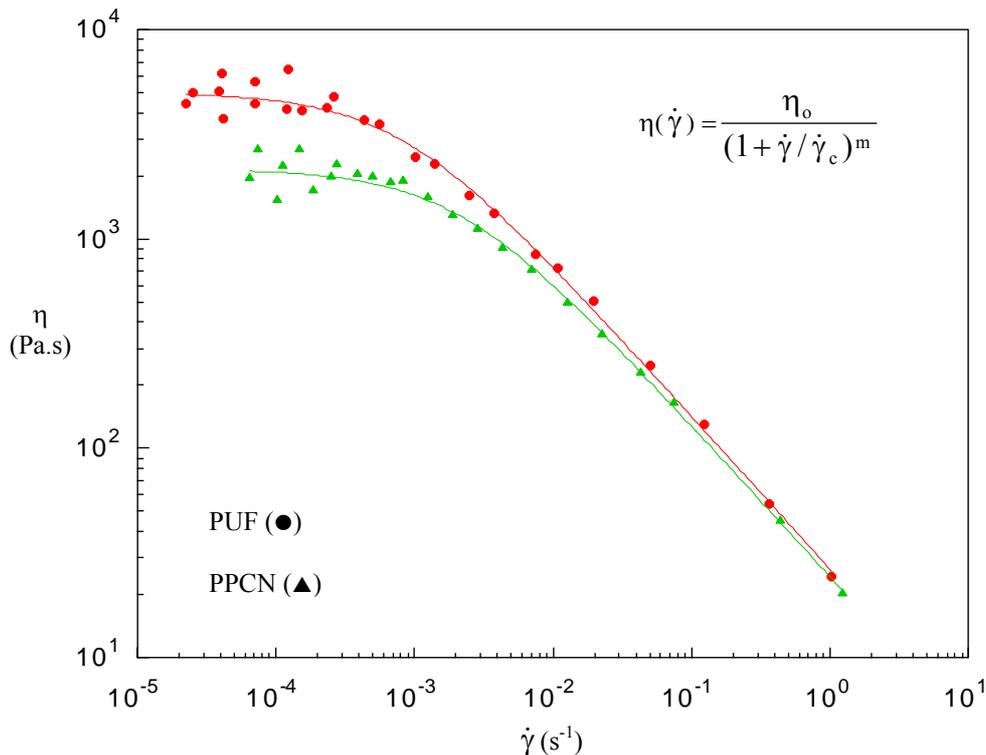


Figure 2 : Evolution de la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, en régime permanent, des poudres laitières PUF et PPCN soumises à des vibrations de 50Hz de fréquence et 0.162 mm d'amplitude. Les lignes continues matérialisent l'ajustement aux points expérimentaux de l'équation affichée en médaillon sur le graphe.

2.2 Régime oscillatoire

La figure 3 présente des balayages en contrainte, réalisés à une pulsation de 1 rad.s^{-1} , visant à déterminer le domaine de viscoélasticité linéaire des échantillons PUF et PPCN soumis à des vibrations de 50 Hz pour une amplitude de 0.162 mm. A l'image des milieux moléculaires ou colloïdaux, les graphes présentent un plateau suivi d'une chute des modules élastique (3a) et visqueux (3b) correspondant à la limite du domaine linéaire. Cette limite est bornée par la valeur de contraintes critiques de l'ordre de 40 Pa, qui correspondent à l'établissement d'un régime frictionnel oscillatoire. Ces contraintes sont du même ordre de grandeur que celles obtenues en régime permanent. Par ailleurs, les graphes mettent à nouveau en évidence des différences de comportement tout à fait significatives entre ces deux échantillons.

La figure 4 montre des spectres mécaniques, effectués dans le domaine de viscoélasticité linéaire des échantillons PUF (4a) et PPCN (4b), à une contrainte de 1 Pa. Les spectres présentent des allures très similaires en leur centre mais notablement différentes aux extrémités. De plus, en toute cohérence avec les résultats des figures 2 et 3, les valeurs des modules de l'échantillon PUF sont supérieures à celles de l'échantillon PPCN. Le régime oscillatoire est donc aussi discriminant que le

régime permanent tout en apportant le même type d'informations structurales et dynamiques complémentaires qu'en rhéologie des milieux moléculaires ou colloïdaux.

3. Conclusions

Cette méthode a été appliquée avec succès à d'autres échantillons de diverses natures. Elle a permis, notamment, de relier le taux d'imprégnation de silices micro-poreuses par un polymère (Genosorb®) au comportement rhéologique de la poudre résultante. Nous sommes donc en mesure de proposer un outil de caractérisation suffisamment sensible et sélectif pour établir des relations entre le comportement rhéologique global des matériaux granulaires considérés et les caractéristiques physico-chimiques des grains qui les composent. Par ailleurs, le cadre théorique en plein développement, qu'est la thermodynamique des milieux granulaires, dans lequel elle s'inscrit en fait une méthode de caractérisation qui n'est pas seulement descriptive mais également explicative et prédictive des phénomènes mis en jeu. De ce fait, et compte tenu des similitudes phénoménologiques constatées avec les fluides rhéologiquement complexes traditionnels, nous espérons qu'elle évolue à terme vers une "Rhéologie des milieux granulaires" au sens plein du terme, à l'image de la rhéologie des polymères et des suspensions.

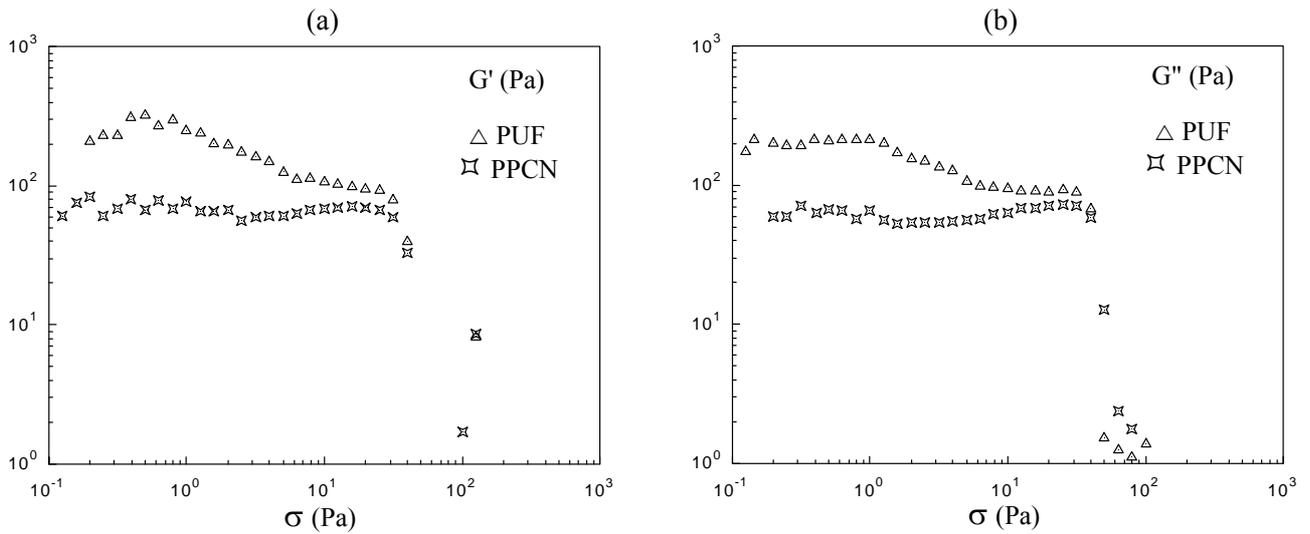


Figure 3 : Evolution des modules élastique (a) et visqueux (b) des poudres lactières PUF et PPCN avec la contrainte de cisaillement, en régime oscillatoire, pour une pulsation de 1 rad.s^{-1} . Les échantillons ont été soumis à des vibrations de 50 Hz de fréquence et de 0.162 mm d'amplitude.

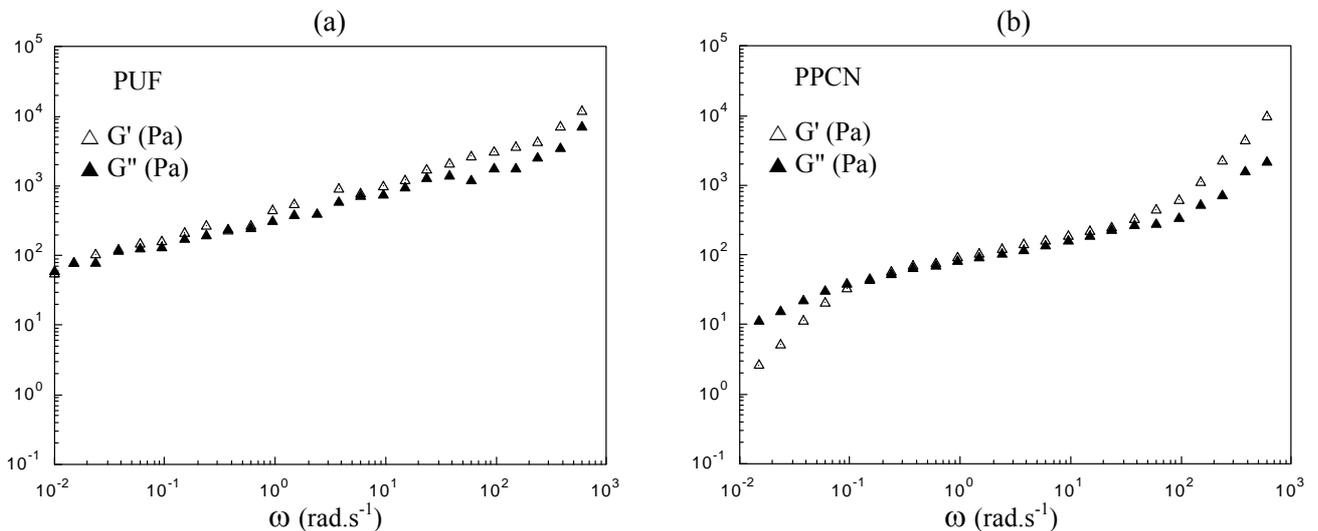


Figure 4 : Evolution des modules élastique et visqueux des poudres lactières PUF (a) et PPCN (b) avec la pulsation d'oscillation, pour une contrainte de 1 Pa. Les échantillons ont été soumis à des vibrations de 50 Hz de fréquence et de 0.162 mm d'amplitude.

Références

- [1] Marchal Ph., L. Choplin, *Rhéologie*, 5, 10-26 (2004).
- [2] Barrat A., Kurchan J., Loreto V., Sellitto M., *Phys. Rev. E*, 63, 051301 (2003).
- [3] D'Anna G., Mayor P., Barrat A., Loreto V., Nori F., *Nature*, 424, 909-912 (2003).
- [4] Makse, H. A., *Physica A*, 330, 83-90 (2003).
- [5] Makse H. A., Kurchan J., *Nature*, 415, 614-616 (2002).
- [6] Cugliandolo, L. F., *J. Non-Crystalline Solids*, 307-310, 161-171 (2002).
- [7] D'Anna G., Gremaud G., *Nature*, 413, 407-409 (2001).
- [8] Caglioti, E., Coniglio A., Herrmann H. J., Loreto V. & Nicodemi M., *Physica A*, 265, 311-318 (1999).
- [9] Edwards S.F., *Proc. Int. School of Physics "Enrico Fermi"*, 106, 849-857 (1988).
- [10] Edwards S.F., *J. Phys. France*, 50, 2489-2503 (1989).
- [11] Edwards S.F., *Rheol. Acta*, 29, 493-499 (1990).
- [12] Edwards S.F., Grinev D. V., *Physica A*, 302, 162-186 (2001).
- [13] Edwards S.F., *J. of Non-Crystalline Solids*, 293-295, 279-282 (2001).
- [14] Cohen, M. H. & Turnbull, D., *J. Chem. Phys.*, 31, 1164-1169 (1959).
- [15] Marchal Ph., Choplin L., *Récents Progrès en Génie des Procédés*, 15(77), 379-384 (2001).

Résistance à l'écoulement d'un matériau granulaire confiné dans une colonne : effet des parois

Ovarlez G.^{1,2}, Clément E.²

¹ *Laboratoire des Matériaux et Structures du Génie Civil (UMR 113-LCPC-ENPC-CNRS)
Cité Descartes ; 2, allée Kepler ; 77420 Champs sur Marne*

² *Laboratoire des Milieux Désordonnés et Hétérogènes (UMR 7603-CNRS-Université Pierre et Marie Curie)
Laboratoire PMMH ; ESPCI ; 10, rue Vauquelin ; 75231 Paris Cedex 05*

Résumé : Nous étudions les propriétés d'écoulement d'une assemblée de grains confinée dans une colonne verticale et poussée à vitesse constante V . A basse vitesse ($1 < V < 100 \mu\text{m/s}$) la force nécessaire à l'obtention d'un écoulement stationnaire croît à peu près logarithmiquement avec la vitesse ; à très basse vitesse ($V < 1 \mu\text{m/s}$), nous observons une transition discontinue et hystérétique vers un régime de blocage/glisement (« stick-slip ») et une divergence de la force de déblocage quand la vitesse tend vers zéro. Nous montrons que la phénoménologie est fortement dépendante du taux d'humidité et nous relierons ces comportements aux propriétés génériques du frottement entre les grains et la paroi.

Abstract: We study the slow flow properties of a granular assembly confined in a vertical column and driven upwards at a constant velocity V . At low velocities ($1 < V < 100 \mu\text{m/s}$), the force necessary to obtain a steady state velocity increases roughly logarithmically with velocity; at very low driving velocity ($V < 1 \mu\text{m/s}$), we evidence a discontinuous and hysteretic transition to a stick-slip regime characterized by a strong divergence of the maximal blockage force when the velocity goes to zero. All this phenomenology is strongly influenced by humidity. We also present a tentative to establish a link between the granular rheology and the solid friction forces between the wall and the grains.

Mots-clé : Granulaires ; Tribologie ; Confinement ; Parois ; Stick-slip ; Vieillissement ; Humidité

1. Introduction

Les écoulements granulaires font actuellement l'objet d'études détaillées car à ce jour il manque une compréhension profonde des fondements physiques de la rhéologie de ces matériaux. Le modèle de base pour les granulaires en déformation quasi-statique est celui formulé par Coulomb au 18^{ème} siècle qui a proposé une analogie avec les propriétés de frottement des solides et ceci, tant d'un point de vue statique que dynamique. Les développements les plus récents ont montré que bien que ces lois restent au premier ordre des descriptions phénoménologiques pertinentes, il n'y a pas de compréhension profonde de leur physique qui saurait relier les propriétés locales de la mécanique du contact granulaire à des grandeurs macroscopiques définissant des lois d'écoulement [1]. Manifestement il est encore plus difficile d'appréhender des comportements complexes comme le vieillissement sous contrainte et l'influence de paramètres externes comme le taux d'humidité. Notons que ces questions sont encore largement d'actualité en ce qui concerne la tribologie des solides. Mais dans le cas des assemblées de grains, une difficulté supplémentaire se manifeste à cause du caractère fragile des édifices granulaires et de la possibilité de modifier la texture microscopique sous l'effet de contraintes extérieures.

Dans ce rapport, nous nous sommes intéressés à des écoulements lents en situation confinée par l'intermédiaire d'un piston poussant à faible vitesse

une assemblée de grains [2,3]. Pour un fluide classique Newtonien, on obtiendrait un écoulement caractérisé par une relation entre la pression et la vitesse de poussée, ce qui renseignerait sur un paramètre constitutif du fluide qui est la viscosité. Pour un milieu élastique isotrope dans la même situation, la force de résistance à la poussée serait une fonction du module de Poisson et des propriétés de frottement avec la paroi [3,4]. Dans le cas d'un milieu granulaire non-brownien, la situation est plus complexe car la structure de l'empilement peut s'adapter aux conditions de sollicitation et le frottement avec les parois peut créer des écoulements de grains. Il s'avère donc important de clarifier les influences respectives dues aux propriétés de frottement grains-paroi au regard des changements de structure ou bien des écoulements de grains générés par ces frottements. Nous avons donc commencé par une situation relativement simple où le matériau granulaire est composé de billes d'acier monodisperses faiblement frottantes en présence de parois frottantes. La force de poussée est mesurée, et nous faisons varier la vitesse de l'écoulement, la hauteur de l'empilement ainsi que des paramètres extérieurs comme le taux d'humidité et le matériau de la colonne. Pour rendre compte des comportements observés, un modèle théorique est proposé qui permet d'extraire des paramètres caractérisant les propriétés de frottement avec la paroi et une propriété effective de redirection des contraintes. Une deuxième situation de phénoménologie plus complexe est explorée où le

milieu granulaire est composé de billes de verre rugueuses et polydisperses.

2. Dispositif et phénoménologie

Le matériau granulaire est versé dans un cylindre vertical clos à sa base par un piston amovible en acier. Le piston est couplé à une platine de translation verticale motorisée, par une poutre (de raideur $k = 40000 \text{ N.m}^{-1}$) dont la déformation donne la force qu'exerce le milieu granulaire sur le piston.

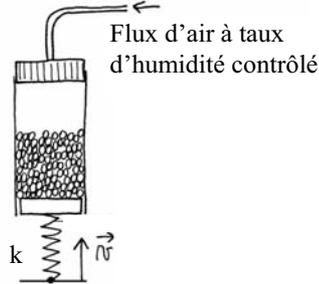


Fig. 1 – Schéma du dispositif expérimental.

Nous avons employé un milieu granulaire modèle constitué de billes d'acier chromé monodisperses de 1.5 mm de diamètre dans deux colonnes de 36 mm de diamètre différentes : une en dural, brute de fonderie, et une en laiton, usinée au tour. La topographie de surface des colonnes révèle l'aspect lisse du dural avec une rugosité de 400 nm tandis que le tour a creusé de sillons de 20 μm et de 100 μm de longueur d'onde dans le laiton.

Il s'est avéré indispensable de maîtriser le taux d'humidité pour obtenir des résultats reproductibles : les expériences effectuées en atmosphère ambiante ont donc été classées en fonction de ce taux ; nous avons également réalisé un dispositif permettant d'imposer le taux d'humidité dans la colonne par mélange d'un faible flux d'air passant dans un gel de silice et d'un faible flux humide obtenu par barbotage dans de l'eau.

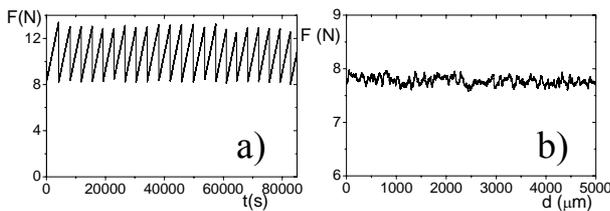


Fig. 2 – Force de résistance à la poussée d'une hauteur $H = 2.15D$ de billes d'acier dans un tube en dural : a) stick-slip ($V=30 \text{ nm.s}^{-1}$) ; b) écoulement continu ($V=10 \mu\text{m.s}^{-1}$).

Nous avons entraîné le milieu granulaire vers le haut de la colonne en imposant une vitesse V constante à la platine de translation. Tous les résultats que nous présentons sont obtenus en régime stationnaire, caractérisé par une compacité du matériau de 62.5% quelle que soit la préparation initiale. A haute vitesse ($V > 1 \mu\text{m/s}$), on observe un régime d'écoulement continu caractérisé par une force de résistance à la poussée constante à 2% près (Fig. 2b). La force

moyenne \bar{F} croît avec la vitesse (Fig. 3) et le taux d'humidité. A basse vitesse, on observe un mouvement par à-coups (« stick-slip ») régulier, caractérisé par une force maximale F_{max} de résistance à la poussée avant glissement et une force minimale F_{min} au début du blocage constantes à 2% près (Fig. 2a). F_{max} croît fortement lorsque la vitesse décroît (Fig. 3) et lorsque le taux d'humidité augmente.

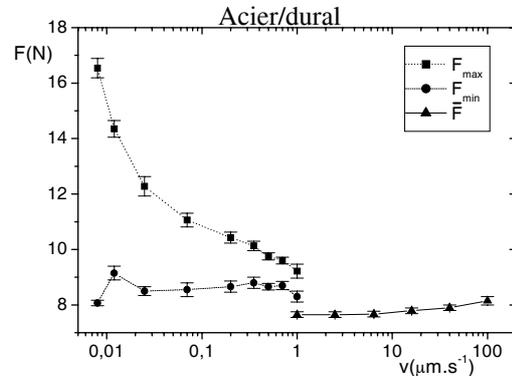


Fig. 3 – Forces minimale F_{min} et maximale F_{max} en régime de stick-slip (à 45% d'humidité), et force moyenne \bar{F} en régime d'écoulement continu (à 40% d'humidité), en fonction de la vitesse d'entraînement pour une hauteur $H = 2.15D$ de billes d'acier dans le tube en dural.

3. Régime d'écoulement continu

La force de résistance à la poussée en régime d'écoulement continu croît exponentiellement avec la hauteur de billes (Fig. 4a).

Ce phénomène peut être expliqué par le modèle de Janssen [2,4], développé pour rendre compte de l'écrantage du poids des grains par les parois d'un silo, que nous adaptons à la poussée [3]. Dans ce modèle, les contraintes sont moyennées par couches. Chaque couche est soumise à son propre poids, aux contraintes exercées par les couches supérieure et inférieure, et au cisaillement aux parois. Les deux hypothèses de Janssen sont que le matériau au repos est en tout point au seuil de glissement aux parois, et que les contraintes radiales sont proportionnelles aux contraintes verticales : $\sigma_{rr} = K\sigma_{zz}$. Dans notre expérience, les forces de frottement aux parois s'opposent dans ce cas à la poussée (au lieu du poids des grains dans l'expérience de pesée de Janssen), et le matériau est supposé être en glissement aux parois ; le coefficient de frottement en jeu est désormais le coefficient de frottement *dynamique* bille/paroi μ_d , tel que aux parois, les contraintes s'opposant à l'écoulement du matériau s'écrivent : $\sigma_{rz} = \mu_d \sigma_{rr}$. On obtient [3] une force de résistance à la poussée qui ajuste parfaitement les résultats expérimentaux (Fig. 4a) :

$$\bar{F} = \frac{\rho g \pi R^3}{2K\mu_d(V)} \left(\exp\left(2K\mu_d(V)\frac{H}{R}\right) - 1 \right) \quad (1)$$

où K est le coefficient de Janssen, et R le rayon de la colonne.

L'élasticité homogène isotrope permet également de reproduire les résultats expérimentaux (simulations avec CAST3M), avec $K = \nu/(1-\nu)$, où ν est le coefficient de Poisson [3,4].

L'ajustement des données en fonction de la vitesse permet de remonter à $K\mu_d$: effets de parois et effets de structure du milieu granulaire sur la rhéologie sont intimement mêlés en un paramètre unique. Dans la colonne en dural, ce paramètre augmente à peu près logarithmiquement avec la vitesse. Il augmente par ailleurs d'autant plus rapidement avec la vitesse que le taux d'humidité χ est élevé. Un ajustement grossier avec $\mu_d = \mu_0 + b \ln(V/V_0)$ donne ainsi $Kb=0.006$ pour un taux d'humidité $\chi < 3\%$, $Kb=0.013$ pour $\chi=53\%$, $Kb=0.028$ pour $\chi=72\%$.

Nous avons mesuré indépendamment le coefficient de frottement de glissement bille/paroi. Nous avons retrouvé un bon accord expérimental avec tous les phénomènes observés (Fig. 4b) : augmentation de μ_d avec le taux d'humidité et avec la vitesse. L'accord quantitatif est bon mais pas parfait ; cependant, les forces de contact aux parois sont de l'ordre de 10 mN dans la colonne granulaire tandis qu'elles sont de 2 N dans le dispositif de mesure de frottement solide : nous sommes en fait en présence de contacts a priori différents. L'augmentation du coefficient de frottement dynamique avec le taux d'humidité est un phénomène qui n'a jamais été exploré et reste à comprendre.

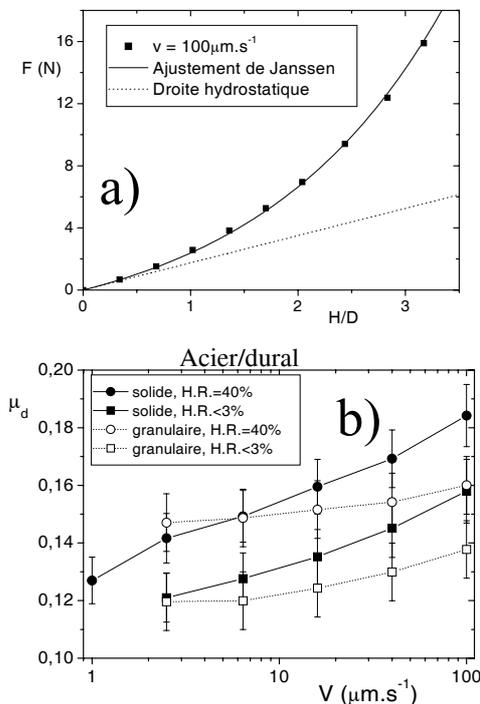


Fig. 4 – a) Force de résistance à la poussée à $100 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ des billes d'acier dans le tube en dural en fonction de la hauteur H de billes rapportée au diamètre D de la colonne. Les données sont ajustées avec la formule (1). b)

Coefficient de frottement μ_d extrait d'un ajustement de \bar{F} par la formule (1) pour d'une hauteur $H = 2.15D$ de billes d'acier dans la colonne en dural et μ_d mesuré en frottement solide, pour deux humidités relatives (H.R.) : 40% et <3%.

Le comportement rhéologique du même milieu granulaire (billes d'acier, même compacité) diffère lorsqu'on change le matériau de la colonne (dural ou laiton) ce qui achève de prouver l'influence majeure des parois sur les phénomènes observés [3]. Dans la colonne en dural, le coefficient de frottement μ_d augmente d'autant plus fortement avec la vitesse que le taux d'humidité est élevé. Ce phénomène peut peut-être s'interpréter comme une contribution visqueuse de l'eau condensée à l'interface bille/paroi, et est en contradiction avec des résultats de tribologie récents [5]. Dans la colonne en laiton, l'effet d'une augmentation du taux d'humidité est de renforcer globalement le frottement, mais pas la variation du frottement avec la vitesse. La variation de μ_d avec la vitesse et le taux d'humidité χ y est par ailleurs bien moins importante que dans la colonne en dural. Un ajustement grossier avec $\mu_d = \mu_0 + b \ln(V/V_0)$ donne dans ce cas $Kb=0.007$ pour un taux d'humidité $\chi < 3\%$, $Kb=0.007$ pour $\chi=53\%$, $Kb=0.008$ pour $\chi=90\%$.

4. Régime de stick-slip

En régime de stick-slip, on observe que la force maximale F_{max} croît exponentiellement avec la hauteur de billes. Ce phénomène peut être une nouvelle fois expliqué par le modèle de Janssen adapté à la poussée, les forces de frottement aux parois s'opposant à la poussée. En effet, F_{max} est la force à la fin du blocage (stick) et avant glissement (slip) : donc, lorsque la force de résistance F vaut F_{max} , le matériau est au seuil de glissement aux parois, et le coefficient de frottement en jeu est le coefficient de frottement statique bille/paroi μ_s . Il faut maintenant prendre en compte les propriétés de vieillissement des contacts aux parois. Le temps de blocage peut en effet être plus ou moins long suivant la vitesse d'entraînement qu'on cherche à imposer ; ce temps vaut : $t_{stick} = (F_{max} - F_{min})/kV$ où F_{min} est la force au début du blocage, k la raideur du système de poussée, et V la vitesse d'entraînement (qui est dans ce régime la vitesse de compression de la poutre). Le coefficient de frottement aux parois prend donc sa valeur pour un temps de vieillissement t_{stick} quand $F = F_{max}$. On obtient finalement :

$$F_{max} = \frac{\rho g \pi R^3}{2K\mu_s(t_{stick})} \left(\exp(2K\mu_s(t_{stick})\frac{H}{R}) - 1 \right) \quad (2)$$

qui ajuste parfaitement les résultats expérimentaux [3].

On comprend maintenant pourquoi F_{max} augmente fortement lorsque la vitesse diminue : une vitesse plus basse correspond à une augmentation plus lente de la force de poussée donc un temps de blocage plus grand. Cette augmentation du temps de blocage conduit à un vieillissement accentué des contacts et une augmentation du coefficient de frottement statique bille/paroi μ_s , donc de F_{max} . On peut déduire de l'ajustement des données expérimentales

l'évolution de $K\mu_s$ en fonction du temps de vieillissement (qui est le temps de blocage t_{stick}). On remarque (Fig. 5) que le vieillissement est logarithmique ce qui est cohérent avec la phénoménologie généralement observée [6] et avec les mesures directes du vieillissement de frottement solide acier/dural que nous avons effectuées. Le coefficient de frottement statique est d'autant plus élevé que le taux d'humidité est élevé, et vieillit d'autant plus rapidement que le taux d'humidité est élevé. Ce dernier résultat est cohérent avec de récentes observations [7] et peut être interprété comme un vieillissement par condensation capillaire au niveau des contacts [7].

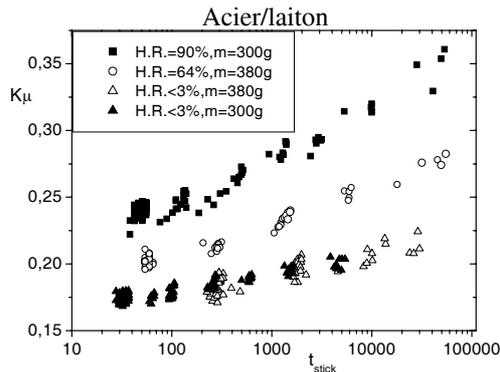


Fig. 5 – Coefficient $K\mu_s$, issu d'un ajustement de F_{max} par la formule (2) pour chaque événement de stick-slip, en fonction du temps de blocage t_{stick} pour d'une hauteur $H = 2.15D$ de billes en atmosphère humide (90%) et en atmosphère sèche (<3%), et pour d'une hauteur $H = 1.7D$ de billes à 64% d'humidité relative (H.R.) et en atmosphère sèche (<3%) dans le tube en laiton.

Comme en régime d'écoulement continu, le comportement est différent entre les 2 colonnes : la sensibilité à l'humidité est beaucoup plus importante dans la colonne en dural, ce qui prouve qu'en régime de stick-slip la rhéologie est également dominée par les propriétés de frottement aux parois [3]. Ainsi, un ajustement avec $\mu_s = \mu_0 + a \ln(t)$ donne $Ka = 0.006$ pour un taux d'humidité $\chi < 3\%$ dans les 2 colonnes, tandis que pour $\chi = 90\%$ $Ka = 0.023$ dans la colonne en dural et $Ka = 0.014$ dans la colonne en laiton.

Enfin, nous avons observé que la transition entre le régime de stick-slip et le régime de glissement continu s'effectue à amplitude de stick-slip finie (Fig. 3) et est hystérétique [3]. Ceci est conforme à la prédiction analytique obtenue à partir d'un solide de coefficient de frottement dynamique augmentant avec la vitesse.

5. Etude d'un système polydispersé

Nous avons esquissé l'étude de la poussée d'un système de billes de verre polydispersés dans une colonne en PMMA. La phénoménologie observée en régime de stick-slip dans ce cas diffère en partie de celle que nous avons observée pour les billes monodispersées. On observe un stick-slip régulier à très basse vitesse, avec une force F_{max} qui augmente

fortement lorsque la vitesse diminue ce qui s'interprète toujours comme un vieillissement logarithmique du frottement statique aux parois [3]. Ce mouvement de stick-slip devient irrégulier (Fig. 6) à plus haute vitesse (au-delà de 100 nm.s^{-1}) : le niveau de force augmente progressivement sur plusieurs mouvements de stick-slip puis décroît subitement lors d'un grand événement de glissement avant de commencer un nouveau cycle. La distribution des glissements s'élargit alors vers les petites valeurs : on retrouve ainsi une phénoménologie se rapprochant des dynamiques complexes des tremblements de terre.

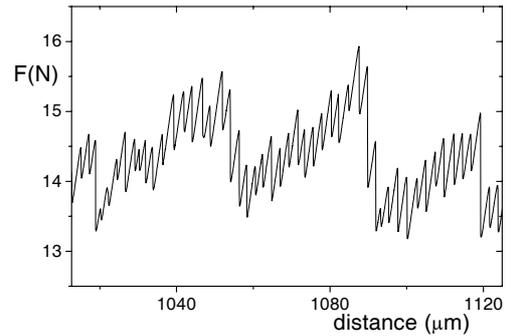


Fig. 6 : Force en fonction de la distance parcourue pour un mouvement de stick-slip à 1500 nm.s^{-1} d'une hauteur $H = 2.15D$ d'un mélange de billes de verre de 1.5 mm, 2 mm, et 3 mm de diamètre dans un tube en plexiglas de 36 mm diamètre.

Ce nouveau régime semble refléter une structuration progressive du tas, qui se renforce en opposant une force de blocage F_{max} de plus en plus élevée, entre deux grands événements de glissement correspondant à une réactualisation du tas. Dans le cadre du modèle de Janssen, cela consiste à faire partir la constante de Janssen K d'une valeur, à la faire croître régulièrement (augmentant ainsi F_{max}) jusqu'au grand événement de glissement suivant où elle reprend sa valeur initiale. On peut par exemple supposer que chaque petit événement de glissement densifie légèrement le tas, conduisant ainsi à une valeur de K plus élevée (cf. section 3.2) ; les grands événements correspondent vraisemblablement à des mouvements convectifs aux parois, ainsi qu'observé à 2D [8], et ramènent le tas à la densité initiale du cycle. Restent à comprendre quel est le critère d'occurrence d'un grand événement, pourquoi le stick-slip est régulier à très basse vitesse, et quel est le rôle exact de la polydispersité.

5. Conclusions

Cette étude expérimentale de la rhéologie d'un écoulement granulaire confiné dans une colonne verticale met l'accent sur le caractère fondamental des propriétés dynamiques du frottement grain-paroi. Le milieu granulaire modèle au centre de notre étude était une assemblée monodisperse de billes peu frottantes en acier. Nous avons observé une augmentation logarithmique de la force de

poussée avec la vitesse et la divergence de la force maximale de blocage quand la vitesse tend vers zéro, ces forces étant d'autant plus grandes que l'humidité ambiante est importante. Une étude tribologique du frottement bille-paroi associée à un modèle effectif basé sur la théorie de Janssen, nous a permis de mettre en évidence le caractère dominant de la contribution des forces de frottement aux interfaces grain-paroi. En particulier, la divergence de la force de blocage semble être reliée à des comportements de vieillissement par condensation capillaire du frottement solide/solide sous chargement cisailant. En revanche, l'augmentation des forces de frottement dynamique avec le taux d'humidité observée pour la colonne granulaire et le dispositif d'étude tribologique reste encore largement inexplicite. D'autre part, une étude quantitative dans le cadre du modèle proposé ne permet pas d'éliminer totalement un possible effet de structuration dynamique du milieu granulaire dû au cisaillement par les parois.

L'étude d'un milieu plus désordonné composé de billes de verre frottantes et polydisperses montre un comportement phénoménologique plus complexe. En particulier au voisinage de la transition entre écoulement continu et stick-slip, on obtient une distribution élargie des forces de blocage.

[1] Clément E., Rheology of Granular Media, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **4**, 294-299 (1999).

[2] Ovarlez G., Propriétés mécaniques et rhéologiques d'un matériau granulaire confiné dans une colonne, *Rhéologie* **3**, 30-38 (2003).

[3] Ovarlez G., Clément E. Slow dynamics and aging of a confined granular flow, *Phys. Rev. E* **68**, 031302 (2003)

[4] Ovarlez G., Fond C., Clément E., Overshoot effect in the Janssen granular column: a crucial test for granular mechanics, *Phys. Rev. E* **67**, 060302(R) (2003).

[5] Riedo E., Levy F., Brune H., Kinetics of capillary condensation in nanoscopic sliding friction, *Phys. Rev. Lett* **88**, 185505 (2002).

[6] Baumberger T., Contact dynamics and friction at a solid-solid interface: material versus statistical aspects, *Solid. State Commun.* **102**, 175-188 (1997).

[7] Bocquet L., Charlaix E., Ciliberto S., Crassous J., Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation, *Nature* **396**, 735-737 (1998).

[8] Kolb E., Mazozi T., Clément E., Duran. J., Force fluctuations in a vertically pushed granular column, *Eur. Phys. J. B* **8**, 483-491 (1999).

Etude de la thixotropie de suspensions de bentonite lors de mise en route de conduites linéaires

Moreira E. *, Ghenaim A. **, Pierre F. * et Lawniczak F. *, Bekkour K. *

*Université Louis Pasteur, IMFS, UMR CNRS 7507 Strasbourg

**INSA de Strasbourg, Equipe de Recherche Eau – Sol - Aménagement (ERESA), Strasbourg

Résumé : D'usage très répandu dans les industries pétrolières et cosmétiques aussi bien qu'en génie civil, les suspensions de bentonite présentent la spécificité d'être à la fois des fluides à seuil et thixotropes. Nous analysons ici les évolutions des paramètres rhéologiques de ces suspensions lors de phases de mise en route de conduites linéaires et après passage à travers des singularités. Nous étudions plus particulièrement l'évolution de la consistance à la paroi, qui décroît brutalement et se stabilise en quelques secondes. L'autre paramètre fondamental étudié est le rayon critique, rayon de la phase gel, qui montre une décroissance lente et continue. Cette évolution est attribuée à un mécanisme d'érosion à l'interface liquide-gel.

Abstract : Very common in a wide variety of industrial situations (oil, cosmetic, civil engineering) the bentonite muds are shear-thinning and thixotropic fluids with yield stress. This present study is concerned with the evolutions of the rheological parameters of these suspensions at start-up in unidirectional flows in circular pipes and after flowing through singularities. We study particularly the evolution of the consistency at the pipe wall which decreases quickly and then becomes stable after a few seconds. Another fundamental parameter of these flows is the critical radius, radius of transition liquid-gel which shows a slow but continuous decrease. We assume that a mechanism of erosion takes place at the interface fluid-gel.

Mots-clé : bentonite, thixotropie, rayon critique.

1. Introduction

Les particules solides de bentonite se présentent sous la forme de feuillets superposés. Ces particules en suspensions confèrent au milieu dispersant de nouvelles propriétés intéressantes telles l'augmentation de la viscosité et la gélification en l'absence de cisaillement due à la formation de liaisons entre amas de particules. Lorsque ces suspensions sont mises en écoulement et que les forces hydrodynamiques deviennent supérieures aux forces interparticulaires de cohésion (Van der Waals, électrostatiques), on assiste à une rupture des liaisons entre amas. A chaque niveau de contrainte est associé un niveau de liaison, ou niveau de structuration de la suspension, qui conditionne le comportement rhéologique de celle-ci. D'autre part, c'est le caractère non instantané de l'évolution de structure lors d'un saut de contrainte qui donne son caractère thixotrope à la suspension. L'approche généralement utilisée pour modéliser les évolutions rhéologiques de ces suspensions consiste à déterminer un type de loi de comportement à structure constante, à relier les paramètres de cette loi à un paramètre représentatif de l'état structural puis à définir une loi cinétique de ce paramètre [1]. L'application de cette démarche aux suspensions de bentonite soulève de nombreuses difficultés et ne permet de

prendre en compte tous les phénomènes observés. Notons par exemple :

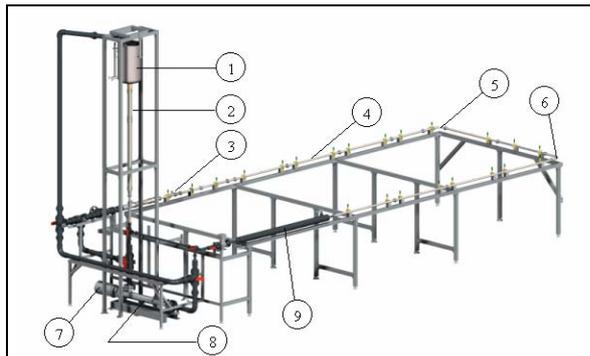
- Evolution constante des paramètres rhéologiques en fonction de l'âge de la suspension ainsi que du temps de repos de celle-ci.
- Difficulté de détermination d'une contrainte seuil en raison du glissement pariétal et d'un mécanisme de fatigue conduisant à un déclenchement différé d'écoulement à contrainte imposée constante.
- Temps très long (plusieurs heures) pour l'établissement d'un état d'équilibre sous cisaillement.
- Existence probable de plusieurs mécanismes de structuration/déstructuration [2].

En l'absence de modèle structural satisfaisant, on ne peut prévoir les évolutions de pertes de charge en conduite. Nous présentons ici principalement des résultats expérimentaux obtenus lors de la mise en route de conduites linéaires. Les écoulements à travers des singularités et des mesures sur rhéomètre sont menés en parallèle.

2. Présentation des suspensions et du dispositif expérimental

2.1 Présentation des suspensions

Dans l'étude présentée ici nous utilisons une bentonite commerciale purifiée (Prolabo) de concentration massique initiale 8%. La concentration massique effective dans la boucle mesurée par dessiccation est de 7,6 % (correspondant à une concentration volumique de particules hydratées de 35 %). La discordance de ces deux valeurs résulte de la sédimentation dans les zones mortes de la boucle de particules résiduelles de silice. L'analyse granulométrique des suspensions réalisée par diffusion de lumière a montré une taille moyenne d'amas de base de 9 μm .



9	Echangeur de température
8	Pompe
7	Moteur
6	Coude à 90° Rayon 200 $\text{\O}_{\text{int}}20$
5	Coude à 90° Rayon 50 $\text{\O}_{\text{int}}20$
4	Conduite en Plexiglas $\text{\O}_{\text{int}}20$
3	Porte sonde pour vélocimètre à effet Doppler
2	Conduite en Plexiglas $\text{\O}_{\text{int}}50$
1	Cuve
Nr.	Désignation

Figure 1 : Schéma de la boucle hydraulique

2.3 Dispositif expérimental

La boucle hydraulique (Figure 1) sur laquelle l'étude est menée comporte une longueur utile de conduite de 14 mètres en diamètre 20 mm. A noter que les coudes placés dans la zone utile, de grands rayons de courbure, n'influent pas sur l'évolution des suspensions. La boucle est alimentée par une pompe volumétrique pilotable en débit. Elle est équipée de quatre capteurs de pression surfacique ainsi que d'un débitmètre électromagnétique et d'un vélocimètre ultrasonore pulsé à effet Doppler. Ce dernier, placé à l'extrémité de la zone utile de conduite, est configuré pour réaliser en temps réel des profils diamétraux de vitesses toutes les 0,6 seconde avec un temps d'intégration de signal de 0,17 seconde et une résolution spatiale de 1 mm. Cette technique de mesure ne permet pas d'obtenir de résultats fiables à moins de 1,5 mm des parois.

3. Résultats expérimentaux

3.1 Loi de comportement

Des essais sur rhéomètre cône-plan, ont montré que quelque soit l'histoire de l'échantillon, les rampes décroissantes de contraintes de durée variant de 10 à 30 secondes, peuvent toutes être modélisées (Figure 2) par des lois de type :

$$\tau = \tau_s + k\sqrt{\dot{\gamma}} \quad (1)$$

Notons que l'indice d'écoulement est croissant avec la concentration solide et que l'indice $n = 0,5$ est spécifique à notre concentration massique de 7,6 %.

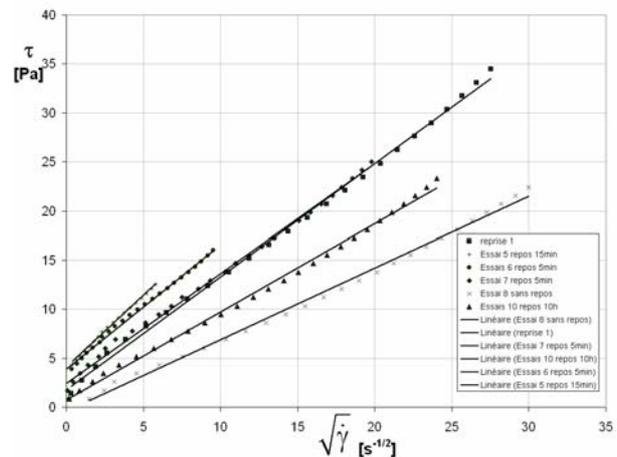


Figure 2 : Rampes décroissantes de contraintes à différents niveaux de déstructuration :

3.2 Rhéogrammes en conduite

Les essais réalisés consistent à faire subir à la suspension les cycles suivants de vitesse débitante : une rampe linéaire croissante (accélération 0,2 m/s^2) suivi d'un palier puis d'une rampe linéaire décroissante (décélération 0,3 m/s^2), et ce pour différents paliers de vitesses débitantes. Chaque cycle d'essais est suivi d'un cycle de déstructuration avec un palier de 5 min à 1 m/s. Les temps de repos des suspensions sont comptés à partir de la fin de ces cycles de déstructuration. Nous présentons ici les résultats obtenus en faisant varier le temps de repos de 1 min à 48 heures pour un palier de vitesse à 0,6 m/s et pour des paliers de vitesse variables de 0,1 à 0,7 m/s pour un même temps de repos de 24 heures. Les essais ont été réalisés pour une suspension d'âge compris entre 1 et 2 mois afin d'éviter les variations au jour le jour des propriétés rhéologiques. Connaissant la contrainte à la paroi grâce aux mesures par capteurs de pression surfacique et les taux de cisaillement par

profils de vitesse, deux types de rhéogrammes peuvent être tracés :

- des rhéogrammes dits diamétraux, i.e. la relation contrainte-cisaillement à travers un diamètre de conduite à un instant t donné.
- des rhéogrammes temporels i.e. la courbe d'écoulement obtenue à une position radiale donnée lors des rampes de vitesse débitante.

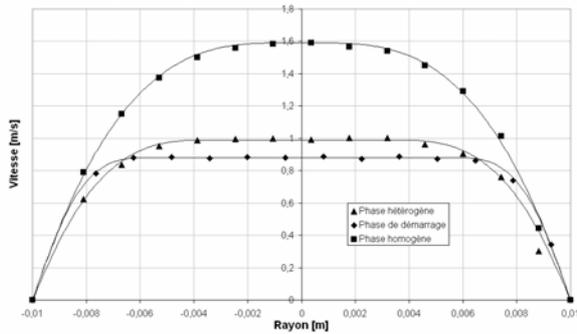


Figure 3 : Profils de vitesse type lors des différentes phases d'essais.

Les profils de vitesse typiques des fluides à seuil, telles nos suspensions, présentent deux zones distinctes : une zone pariétale fluide avec gradient de vitesse et une zone centrale de gel dite zone bouchon (Figure 3). Le rayon de transition entre ces deux zones est appelé rayon critique R_c . Cette zone bouchon qui occupe la quasi totalité de la section lors des phases de démarrage, se réduit lentement au cours du temps puis se contracte brutalement après que le bouchon ait parcouru une distance de 14 m. Cette phase sera dans la suite dénommée phase "hétérogène". Ce phénomène est lié à l'arrivée dans la zone de mesure de vitesse, de suspensions partiellement déstructurées par les singularités amont (Vannes, coudes, convergents, etc.). En fin de cycle de déstructuration, la zone bouchon a presque totalement disparu. Cette dernière phase d'essais est appelée phase "homogène".

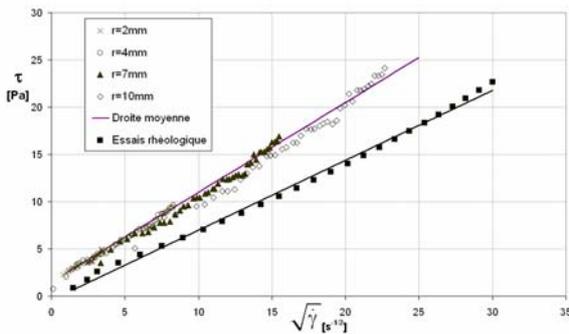


Figure 4 : Courbes temporelles d'écoulement à différents rayons en phase homogène. Rampe

décroissante 1 – 0 m/s en 30 s. Comparaison avec essai rhéologique (équilibre 25 Pa puis rampe décroissante en 30 s)

3.2.1 Phase homogène

Lors de la phase homogène, les rhéogrammes temporels et diamétraux sont confondus (Figure 4). Ceci signifie que l'état structural de la suspension est identique en tout point et à tout instant et que donc *tout mécanisme de thixotropie a disparu*, tout au moins à l'échelle de temps des rampes décroissantes sous cisaillement (30 s). La loi de comportement obtenue dans ces conditions est la suivante :

$$\tau = 1.5 + 0.95\sqrt{\dot{\gamma}}$$

Elle sera appelée dans la suite "loi limite" et pourrait être considérée comme caractéristique de la suspension totalement déstructurée. Or, les essais effectués sur rhéomètre ont montré qu'une contrainte suffisante, appliquée suffisamment longtemps, permet d'obtenir lors des rampes décroissantes de contraintes, des consistances bien inférieures à la valeur déterminée en conduite, à savoir 0,95 c'est à dire un niveau de déstructuration supérieure. Ceci implique, soit que la consistance de 0,95 ne reflète pas un niveau ultime de déstructuration, soit que les essais sur rhéomètre sont biaisés par un mécanisme restant à déterminer.

3.2.2 Phase de démarrage

L'évaluation des rhéogrammes lors des phases de démarrage après un temps de repos long, est beaucoup plus imprécise que lors des phases ultérieures en raison de la difficulté à obtenir une précision suffisante sur la mesure de vitesse à moins de 1,5 mm de la paroi. Néanmoins nous disposons de valeurs précises sur la vitesse de la zone bouchon (U_c) et sur la vitesse débitante (U_m) ainsi qu'une approximation du rayon critique.

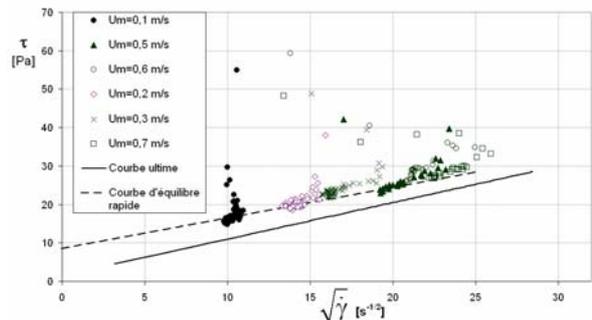


Figure 5 : Rhéogrammes temporels pariétaux en phase de démarrage pour différentes vitesses débitantes. Repos : 24 heures

Dans les premières secondes d'écoulement le rapport U_c/U_m vaut 1,1 et le rayon critique est supérieur à 8,5 mm. Or, si nous considérons une loi de comportement en :

$$\tau = k\sqrt{\dot{\gamma}} \quad \text{pour } r < R_c \quad (2)$$

(loi minimisant R_c), pour un rapport $U_c/U_m = 1,1$ le rayon critique est alors solution de :

$$\left(\frac{R_c}{R}\right)^3 = 1 - \frac{3}{5} \frac{U_c}{U_m} \left(1 - \left(\frac{R_c}{R}\right)^5\right) \quad (3)$$

et vaut 8,8 mm. Ainsi la distribution radiale de taux de cisaillement proposée doit être très proche de la distribution réelle. Notons que celle ci induit une discontinuité du taux de cisaillement à l'interface liquide-gel. Cette loi est utilisée pour calculer le rayon critique et le taux de cisaillement pariétal.

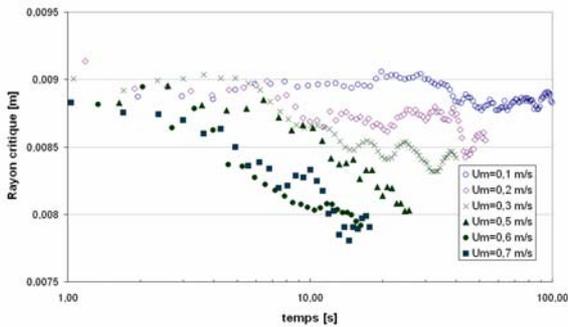


Figure 6 : Evolution du rayon critique Repos 24h

Ainsi que nous pouvons le voir Figure 5 les rhéogrammes pariétaux tendent, au bout d'un temps bref de l'ordre de trois secondes, vers une courbe unique proche de la courbe ultime que nous appellerons "courbe d'équilibre rapide". Pour des temps de repos plus courts, nous tendons dans un temps comparable vers des valeurs comprises entre les courbes d'équilibre rapide et ultime. Le phénomène marquant de cette phase de démarrage après un temps de repos de 24 heures, est la faible épaisseur de la couche pariétale cisailée initiale (≈ 1 mm) visible sur la Figure 6. Le rayon critique reste quasi constant pour les vitesses débitantes les plus faibles et décroît de plus en plus rapidement au fur et à mesure que la vitesse débitante de palier augmente. Deux interprétations de l'unicité de l'épaisseur initiale de la couche cisailée sont possibles :

- soit celle-ci est tributaire de l'évolution de vitesse dans les premières fractions de secondes qui suivent la mise en route (identique quelque soit la valeur finale de vitesse débitante).

- soit celle-ci est liée à une structuration particulière de la suspension à proximité de la paroi.

Dans le cas d'un fluide à seuil, le rayon critique est lié à la contrainte pariétale et à la contrainte seuil par la relation :

$$R_c = R \frac{\tau_s}{\tau_p} \quad (4)$$

Or ici, nous observons dans tous les cas une décroissance du rayon critique alors même que la contrainte pariétale décroît continûment. Pour des temps de repos plus courts, le rayon critique peut être estimé avec précision et nous observons le même phénomène de décroissance (Figure 7). Ce phénomène peut résulter, soit d'une diminution de contrainte seuil par un mécanisme de fatigue, soit par un mécanisme d'érosion de la zone gel. Or, si nous avons observé des démarrages différés d'écoulement lors de paliers de contrainte sur rhéomètre, nous ne l'avons jamais constaté en simulant des rampes décroissantes de contrainte du type de celles observées en conduite. Ainsi un mécanisme d'érosion interfaciale nous semble être l'interprétation dominante du phénomène. Ce mécanisme implique une discontinuité de taux de cisaillement difficilement mis en évidence ici compte tenu de la faible résolution spatiale de notre mesure de vitesse. Néanmoins cette discontinuité est montrée de façon indirecte lors des phases de démarrage après un temps de repos long et a déjà été mise en évidence sur des essais en cylindres coaxiaux en entrefer large [3].

Nous voyons d'autre part une évolution constante des paramètres rhéologiques jusqu'à des durées de repos d'au moins 48 h. C'est le sens des essais menés sur des suspensions de Laponite qui ont montré des évolutions jusqu'à 16 jours de temps de repos [4].

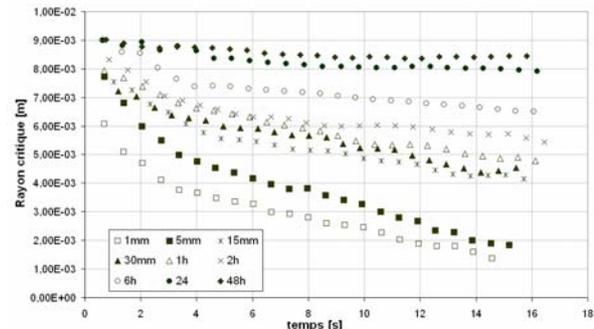


Figure 7 : Evolution du rayon critique après mise en route de la conduite pour différents temps de repos. $U_m = 0,6$ m/s.

3.2.3 Phase hétérogène

Les rhéogrammes diamétraux observés en début de phase hétérogène, c'est à dire après passage à travers un jeu de singularités (pour un repos de 24h) se superposent et se confondent avec la courbe d'équilibre rapide quelque soit la vitesse débitante imposée. La différence par rapport au régime précédent est que la loi d'équilibre rapide est valable sur toute la section de conduite et non plus seulement dans une étroite zone pariétale. Les rhéogrammes temporels à différents rayons ne se superposant pas, la suspension présente différents niveaux de structuration suivant la position radiale et donc le niveau de contrainte (Figure 8).

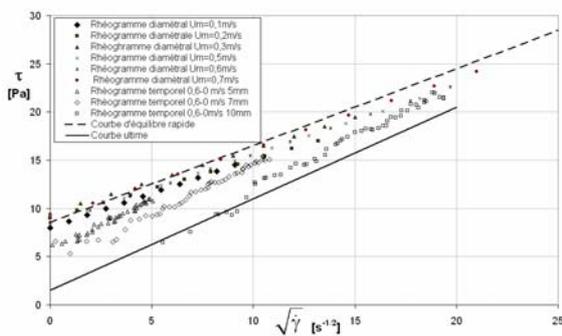


Figure 8 : Rhéogrammes diamétraux pour différentes vitesses débitantes en régime hétérogène. Repos : 24 h

4. Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence dans la zone de paroi, une transition rapide de l'état de gel à un état structural d'équilibre fonction de l'état de contrainte limite. Cette évolution peut être interprétée de façon classique par un dépassement de contrainte seuil suivi d'une phase de déstructuration sous cisaillement. Par contre, l'évolution structurale dans le cœur de l'écoulement semble principalement gouvernée par un mécanisme d'érosion à l'interface liquide-gel. Il nous semble ainsi que les études rhéologiques menées sur rhéomètre à entrefer étroit, imposant un taux de cisaillement uniforme à l'échantillon, ne permettent pas à elles seules de prédire les évolutions des suspensions en conduite.

[1] Moore F. *Trans. Brit. Ceram. Soc.*,58, 470-492 (1959).

[2] François P. & Lawniczak F., Modélisation aux temps courts de l'évolution de viscosité d'une suspension de bentonite initialement déstructurée. *Rhéologie*, 4 (2003).

[3] Coussot P., Bertrand F., Raynaud J.S., Moucheron P., Guilbaud J.P., Rodts S., Détermination directe par IRM du comportement thixotrope de suspensions colloïdales. *Actes du 36ème colloque du Groupe Français de Rhéologie, Rhéologie - Génie civil et environnement, Marne la Vallée*, 192-196 (2001).

[4] Willenbacher N., Unusual thixotropic properties of aqueous dispersions of Laponite RD, *J. Colloid Interface Sci.*, 182, 501 -510, (1996).

Caractérisation de la prise des matériaux cimentaires

Amziane S.*, Ferraris C. F.**

* *Laboratoire de Génie Mécanique et Matériaux, Université de Bretagne Sud, Lorient
Lorient, France.*

** *Building and Fire Research Laboratory, National Institute of Standards and Technology,
Gaithersburg, MD, USA*

Résumé : La mesure de l'évolution des caractéristiques mécaniques pendant la période de prise des matériaux cimentaires représente un des paramètres clés de la maîtrise des procédés en génie civil (Pompage, temps de décoffrage, mise en forme, ...). Actuellement, le test de Vicat représente l'essai standard du suivie de la prise. L'information obtenue à partir de cet essai (temps de début et de fin de prise) est largement insuffisante pour juger par exemple du temps pendant lequel le matériau est pompable, extrudable ou décoffrable. Dans ce contexte, nous présentons une étude d'investigation sur la possibilité de caractériser la prise par le biais du suivie de l'évolution de paramètres intrinsèques du matériau tel que le seuil de cisaillement, la viscosité et la pression interstitielle. Ainsi la prise de pâtes de ciment est étudiée, au travers d'une part de l'évolution du seuil de cisaillement et de la viscosité obtenu par deux tests spécifiques au rhéomètre plan-plan et d'autre part en suivant la cinétique de pression interstitielle dans le mélange. Les résultats de ces expérimentations sont discutés et confrontés aux tests de Vicat. En conclusion, nous proposons de redéfinir la prise à partir des temps caractéristiques identifiés sur les tests de rhéologie et d'évolution des pressions.

Abstract : The measurement of the evolution of mechanical characteristics during the setting period of cementitious materials is paramount to control the schedule of construction of structures in civil engineering (pumping, time for formwork removal, placement...). To characterize setting of the cement, the Vicat test is the standard test. The information obtained from this test (initial and final set) is largely insufficient to, for example, determine the time during which the material is pumpable or extrudable. In this context, our investigation deals with monitoring the setting period through the variations of intrinsic material mechanical parameters such as the yield stress, the plastic viscosity and the pore water pressure. Several cement pastes were investigated. The evolution of the properties was monitored by the measurements of rheological properties and with the recording of the pore water pressure in the mixture. The rheological measurements used two methods, stress growth and shear rate sweep, on a parallel-plate fluid rheometer. The results of these experiments are discussed and compared with the Vicat test. We show that the proposed tests are more sensitive to the setting evolution of cement paste than the Vicat test and provide more information at an early age.

Mots-clé : Prise, pâte de ciment, rhéologie, pression interstitielle

1. Introduction

La prise des matériaux cimentaires s'accompagne d'un ensemble de phénomènes mécaniques, thermiques et physico-chimiques dont la mesure de la cinétique est à l'origine de la majorité des méthodes de mesure de la prise. Une synthèse du début du siècle dernier [1] montre que les premiers dispositifs de la mesure de la prise sont principalement basées sur la résistance à la pénétration d'un outil. McKenna indique que le premier dispositif a été mis au point par le français Vicat Louis Joseph, le test est fondé sur la pénétration d'une aiguille entraînée par une charge dans une pâte de ciment à faible teneur en eau. Il permet de définir à partir d'un certain niveau d'enfoncement de l'aiguille le temps de début de prise et par un enfoncement nul, la fin de prise. Ainsi on compare qualitativement les différents types de ciment. Le dispositif de Vicat reste le plus utilisé de nos jours par les cimentiers pour définir la prise et fait l'objet de normes précises (ASTM C 191-99, EN 196-3, ...).

L'étude de la prise a été ensuite abordée par d'autres techniques fondées par exemple sur la mesure du dégagement de chaleur induit par l'hydratation. Les moyens d'observation tel que la microscopie électronique ont permis une compréhension plus fine de l'hydratation du ciment et des phénomènes physiques, qui l'accompagnent. Tout cela a contribué à l'émergence de nombreuses techniques d'investigations très élaborées. Pour suivre la cinétique d'hydratation du ciment, les techniques les plus récentes utilisent la propagation d'ondes acoustiques, de conductimétrie électrique ou encore de mesure du retrait plastique.

Pour autant, bien qu'aujourd'hui, le phénomène de la prise soit connu les mesures déduites demeurent difficilement exploitables dans la pratique. Les méthodes récentes d'auscultation présentent par ailleurs la difficulté d'une mise en relation avec des grandeurs mécaniques de type contrainte et déformation.

Ce bref aperçu montre que les méthodes de caractérisations mécaniques n'ont pas connue

d'avancée significative depuis les travaux de Vicat au milieu du 19ème siècle en terme de normalisation. En conséquence, il nous semble que de nouveaux travaux doivent être menés sur l'évolution de la structuration des matériaux cimentaires en utilisant des méthodes fondées sur l'évolutions des grandeurs mécaniques pendant la prise.

2. Expérimentation

Les mélanges de pâte de ciment expérimentés sont présentés sur le tableau 1. Un ciment Portland (CEM II/B-LL-32.5 R) a été utilisé. La procédure de malaxage est largement décrite dans [2]

Tab. 1 : composition des mélanges.

Mélange	E [L/m ³]	C [kg/m ³]	E/C	ϕ_0	ρ [kg/m ³]
P30	478	1593	0.30	0.52	2070
P36	523	1454	0.36	0.48	1977
P45	579	1285	0.45	0.42	1864

E: eau, C: ciment, ϕ_0 : fraction de volume solide

Les dispositifs expérimentaux sont d'une part un rhéomètre plan-plan (figure 1.A) et d'autre part une colonne coffrante dédiée à la mesure de la pression interstitielle (figure 1.B). Les plateaux du rhéomètre sont de diamètre égale à 35 mm et possède une surface rugueuse. L'espace entre plateaux est pris égale à 1 mm.

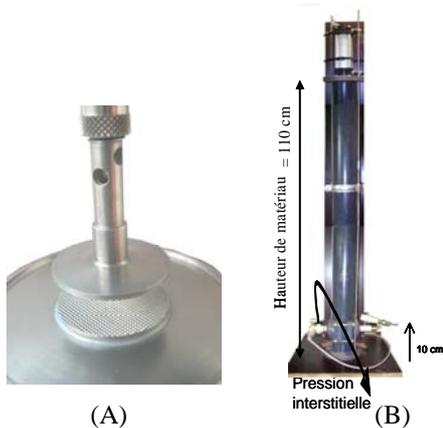


Fig.1 : Dispositifs expérimentaux. (A) Rhéomètre plan-plan, (B) Dispositif de mesure des pressions interstitielles.

La pression interstitielle est mesurée à l'aide d'un capteur de pression fixé sur un bloc désaérateur saturé d'huile et séparé du matériau par un dispositif de filtration de l'eau en fibre de coton compactée. L'huile hydrofuge dans la chambre se met en équilibre de pression avec l'eau présente dans la pâte par transfert de pression à travers le filtre [5]. Pour les mesures du seuil de cisaillement, τ_0 , de la viscosité plastique, μ , ou non-Newtonienne [8], μ_{nn} ,

deux types d'essais ont été effectués avec le rhéomètre : 1) cisaillement simple (Stress Growth) [3,4], 2) courbe d'écoulement avec taux de cisaillement contrôlé. Dans le cas de la courbe d'écoulement, le modèle de Bingham utilisé pour l'interprétation des résultats est le suivant :

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (1)$$

avec $\dot{\gamma}$: taux de cisaillement, τ contrainte de cisaillement.

3. Résultats et discussion

Seul une partie des résultats sont discutés ici, une présentation plus large sera disponible dans la Ref. [4]. En outre, les mesures ont été effectuées une seule fois, une estimation correcte de l'erreur n'est en conséquence pas possible. Des études sont en cours pour développer la répétitivité des tests.

Au travers de la discussion des résultats nous proposons de croiser l'évolution de grandeurs rhéologiques (seuil de cisaillement et viscosité apparente) en fonction de la pression interstitielle.

3.1 Evolution de la pression interstitielle

L'évolution de la pression interstitielle dans une pâte de ciment a fait l'objet de notre part d'une présentation détaillée dans la littérature [5, 6,7]. De manière synthétique, l'idée que nous avons développée repose sur le concept suivant : Un matériau cimentaire à l'état frais s'écoule. Une fois dans son moule, il exerce une pression latérale quasi-hydrostatique dont la valeur dépend principalement de la hauteur de pâte de ciment fluidifiée. Il s'ensuit une cinétique en trois étapes : la pression diminue (figure 4), s'annule puis passe en pression négative avant retour à zéro et annulation définitive. La chute des pressions interstitielles trouve son origine dans le processus physicochimique dû à l'hydratation du ciment. Ce processus induit des dépressions capillaires au sein du matériau. Avant la prise de la pâte de ciment, la dépression est due à la baisse de l'humidité relative interne du matériau provoquée par le passage en solution des hydroxydes alcalins provenant du ciment dans la phase aqueuse. On propose de définir la prise par la valeur du temps auquel la pression latérale s'annule. Cette définition nous paraît pertinente à la fois par sa simplicité, du fait qu'elle soit uniquement fonction des paramètres intrinsèque du matériau et enfin parce que la méthode d'essai est non intrusive et est valable pour tout type de matériaux qui fait prise (pâte, mortier, béton, ...).

3.2 Evolution du seuil de cisaillement

L'évolution du seuil de cisaillement pendant la prise est mesurée en utilisant un test à cisaillement constant de la pâte de ciment. Le test est effectué au

taux de cisaillement le plus faible possible pour notre rhéomètre (0.01 s^{-1}). La figure 2 montre l'évolution typique des courbes obtenues pendant la prise. On observe à chaque fois trois phases :

-Phase pré-pic: La pâte de ciment à un comportement élastique linéaire suivi d'une phase non linéaire jusqu'au maximum de contrainte. La fin de la phase linéaire est certainement le seuil de cisaillement vrai. Cependant, la sensibilité de notre rhéomètre ne permet pas d'avoir plus de deux ou trois points avant le pic, particulièrement au très jeune âge ($t < 90 \text{ min}$), d'où l'incertitude dans la détermination de cette valeur en pré-pic.

-Pic de la courbe: la nature discrète de la valeur au pic nous permet d'approximer correctement le seuil de cisaillement y compris au très jeune âge.

-Phase post-pic: on observe un comportement adoucissant avec un palier plastique. A ce comportement succèdent pour des mesures effectuées après la prise initiale selon Vicat, des courbes très bruitées (en dent de scie) synonymes de frictions inter granulaires croissantes et d'une disparition progressive de l'eau interstitielle.

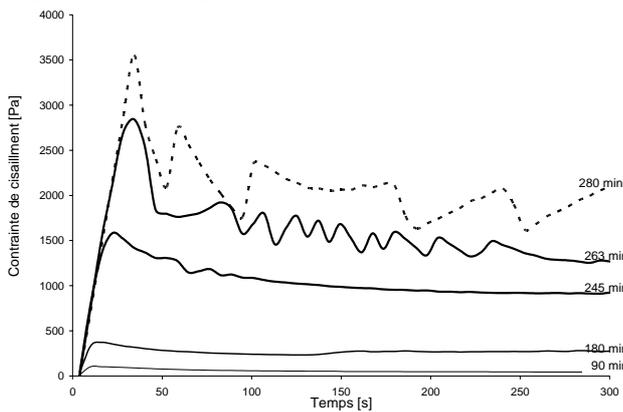


Fig. 2 : Accroissement de la résistance au cisaillement pendant la prise.

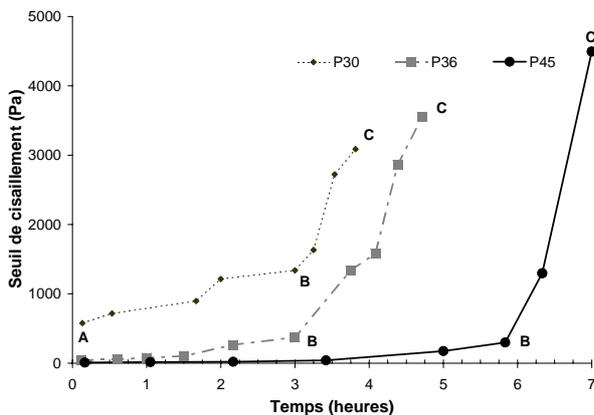


Fig.3 : Evolution du seuil de cisaillement pendant la prise.

On construit à l'aide des valeurs aux pics la courbe d'évolution du seuil de cisaillement pendant la prise (figure 3). Sur cette figure, deux sections quasi-linéaires sont observables:

-Section AB (entre le point A et B fig.3): Plus la teneur en eau augmente, plus la période est longue et

le gradient d'accroissement du seuil de cisaillement diminue.

-Section BC (entre le point B et C fig.3): l'augmentation rapide du seuil de cisaillement indique une évolution brusque de la structure de la pâte de ciment.

Tab. 2 : Comparatif des temps caractéristiques des différentes méthodes.

Test	tests rhéologiques		annulation on pression interst.	Test de Vicat	
	Temps où le gradient du seuil de cisaillement subit un accroissement (pt B) [h]	Temps d'inversion de la Viscosité plastique [h]		Début de prise (h)	Fin de prise (h)
mélange			T_B (h)		
P30	3.13	1.6	2.49	2.50	4.28
P36	3.37	5.13	3.05	3.25	5.0
P45	5.83	6.75	4.07	4.01	6.16

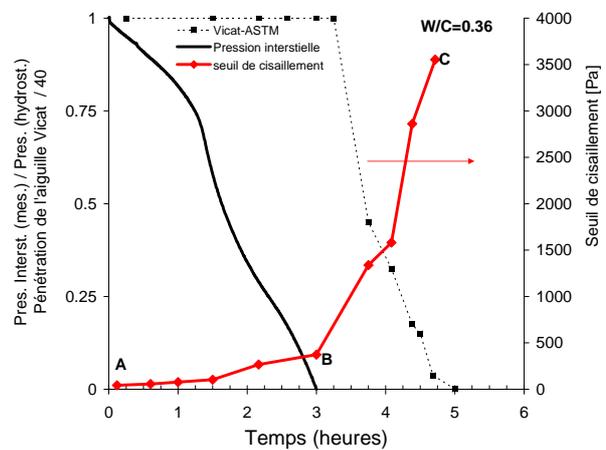


Fig. 4 : évolution de la pression interstitielle, du seuil de cisaillement et de l'enfoncement Vicat pendant la prise de la pâte P36.

3.3 Définition du temps de prise

La figure 4 illustre les résultats des trois méthodes en fonction du temps : pression interstitielle, seuil de cisaillement à taux de cisaillement constant, et enfoncement Vicat. Relativement à la pression interstitielle, on observe sur la figure 4 une variation simultanée du seuil de cisaillement, et de l'enfoncement Vicat. On observe clairement la simultanéité du changement de gradient du seuil de cisaillement et de l'annulation de la pression interstitielle. Ce résultat montre ce que l'on pourrait appeler un couplage hydromécanique dans le comportement de la pâte de ciment. On propose à cet égard de définir la prise de la pâte de ciment par cette valeur particulière au point B. Le tableau 2 montre un comparatif avec la méthode Vicat. Il est notable que nos résultats soit à chaque fois dans les mêmes ordres de grandeur et que l'influence de l'eau induit les mêmes tendances quelle que soit la méthode de mesure.

3.4 Evolution de la viscosité

L'interprétation des résultats de l'écoulement des matériaux cimentaires est généralement réalisée à l'aide du modèle de Bingham (eq. 1). La viscosité non-Newtonienne est définie par le rapport contrainte de cisaillement / taux de cisaillement [8] à un taux de cisaillement donné. Pour l'obtention de la courbe d'écoulement, nous utilisons la méthode habituelle qui consiste à cisailier la pâte de ciment suivant un gradient de taux de cisaillement décroissant entre 50 s^{-1} et 0.1 s^{-1} par pas de 10 s^{-1} . Pour suivre l'évolution pendant la prise, les courbes sont enregistrées toutes les 15 min à 20 min. On remarque sur la figure 5 que la forme de la courbe d'écoulement n'est pas toujours parfaitement linéaire. La non linéarité est observable, d'une part aux faibles taux de cisaillement, et d'autre part tout au long de la structuration de la pâte conduisant à la prise. On observe notamment l'apparition de pentes négatives aux faibles taux de cisaillement et pour un temps supérieur à 85 min (figure 5).

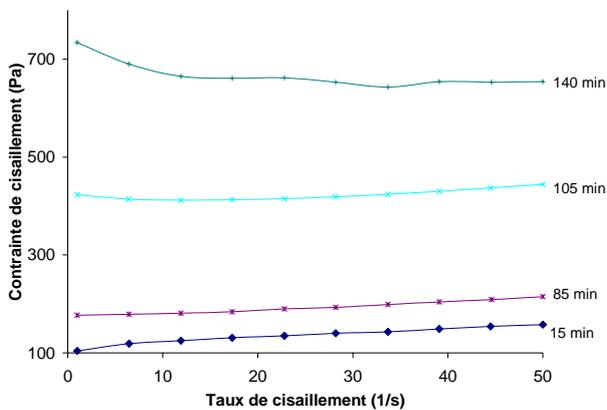


Fig. 5 : Evolution des courbes d'écoulement de la pâte P36 pendant la prise.

Nous présentons sur la figure 6 l'évolution de la pente de la courbe d'écoulement (pente calculée en utilisant à chaque fois trois points de la droite de Bingham de la figure 5) en fonction du taux de cisaillement moyen et le temps depuis le malaxage. Cette courbe suggère deux commentaires :

- Après malaxage, la viscosité plastique diminue, quand on augmente le taux de cisaillement. C'est le comportement typique d'un fluide à seuil non-Newtonien. Ce comportement a déjà été observé par d'autres chercheurs [9,10].

- Après environ 65 min, cette tendance s'inverse et la pente augmente simultanément avec le taux de cisaillement. Cette transition peut être interprétée comme étant le passage à une prédominance des forces frictionnelles qui jouent alors un rôle majeur.

Bien entendu, quand le comportement est non linéaire le calcul d'une « viscosité plastique » négative n'a pas de sens. Toutefois, l'évolution de la viscosité non Newtonienne montre que quel que soit le taux de cisaillement la viscosité reste positive et

s'accroît pendant la prise (Fig. 7). Cet accroissement est plus important aux faibles taux de cisaillement. Ce résultat plus logique, conforme aux résultats classiques, n'est toutefois pas aussi riche en enseignements que celui en rapport avec l'évolution de la pente de la courbe d'écoulement. L'inversion positive/négative est susceptible de représenter un critère clair pour définir la prise. Pour expliquer l'inversion de pente positive/négative, la littérature donne des pistes qui semblent s'adapter à notre cas, particulièrement l'étude de Ancy et Coussot [11]. Leurs tests ont été effectués sur un fluide modèle ayant des caractéristiques rhéologiques proches de notre pâte de ciment, à s'avoir une suspension de billes de verre de rayon égale à $150 \mu\text{m}$ en suspension dans un fluide Newtonien de viscosité égale à $0.96 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ de concentration de volume solide de 60.5% . Notre pâte de ciment à une concentration solide de 52% (Table 1) et la viscosité se situe juste après malaxage entre $0.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ et $2.5 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ (Figure 6) suivant le taux de cisaillement.

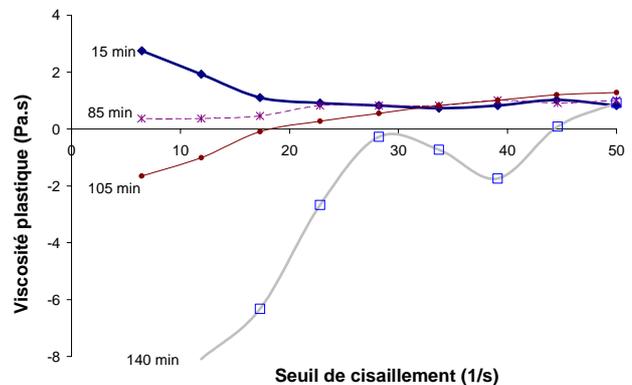


Fig. 6 : Evolution de la viscosité plastique pendant la prise en fonction du taux de cisaillement induit.

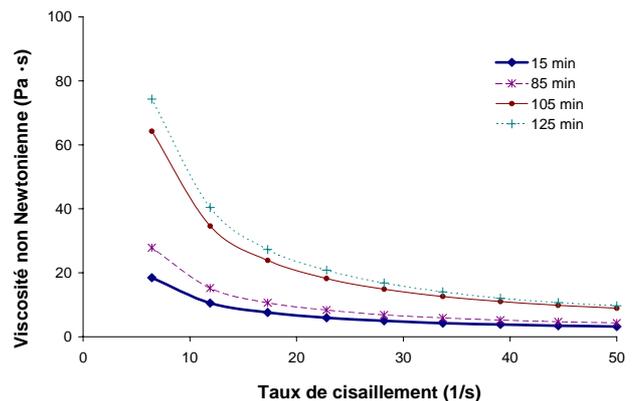


Fig. 7 : Evolution de la viscosité non Newtonienne pendant la prise en fonction du taux de cisaillement induit.

Ancy et Coussot [11] stipulent qu'aux faibles vitesses de cisaillement, les particules sont en contact direct les une avec les autres. Le frottement solide entre particules permet de distribuer la force de pesanteur le long du réseau de particules en contact. A partir d'une certaine vitesse, les forces visqueuses sont capables de lubrifier les contacts, le

comportement macroscopique est entièrement gouverné par la dissipation visqueuse. La translation de cette théorie valable pour un fluide Newtonien parfait à la pâte de ciment permet de dire que l'accroissement des contacts à mesure que l'eau interstitielle se raréfie, induit une augmentation de la résistance au cisaillement du matériau. Ce phénomène est amplifié aux taux de cisaillement faible ce qui conduit à l'obtention logique au calcul d'une pente négative.

4. Conclusions

Plusieurs méthodes sont disponibles pour suivre l'évolution de la prise des matériaux cimentaires. La plus utilisée reste encore celle proposée par Vicat, malgré son absence de sensibilité au début de structuration de la pâte observable avant le temps de début de prise. Afin de palier à ce déficit, nous avons investigué plusieurs possibilités utilisant l'évolution de la pression interstitielle et des propriétés rhéologiques pendant la prise. Les méthodes proposées permettent de détecter de manière précise les évolutions de la structuration de la pâte de ciment dès le malaxage à l'aide de grandeurs mécaniques. En effet :

-Immédiatement après malaxage, on observe une chute de la pression interstitielle et une augmentation simultanée du seuil de cisaillement.

-La pression interstitielle décroît progressivement et s'annule à un temps caractéristique où l'on observe un changement du régime d'écoulement. Ce changement de régime se traduit d'un point de vue rhéologique par une forte augmentation du seuil de cisaillement et une inversion de la pente de la courbe d'écoulement à faible taux de cisaillement qui devient négative.

-La valeur de la viscosité non-Newtonienne est fortement dépendante du taux de cisaillement et du degré d'hydratation.

Pour détecter la prise, des indicateurs discriminants ont été observés tels que l'annulation de la pression interstitielle, la brusque augmentation du gradient de seuil de cisaillement où encore l'inversion de la pente de la courbe d'écoulement (viscosité plastique). Ces investigations montrent qu'il est largement concevable que la mesure de la prise pourrait évoluer et être modifié par des méthodes mécaniques. Enfin, nous avons imaginé que les méthodes proposées peuvent avoir des applications liées à la technologie de construction, par exemple:

-La mesure de la pression interstitielle sur une paroi coffrante est un bon moyen de détecter le moment à partir duquel le béton est en équilibre auto stable. Le décoffrage est alors envisageable dans certaines conditions.

-Le gradient de seuil de cisaillement lié à l'évolution de la pression interstitielle donne une

indication de qualification du matériau sans attendre le début de prise (qui peut se révéler très long). C'est aussi la possibilité d'observer rapidement la réaction d'une pâte de ciment à un adjuvant.

-L'évolution de la viscosité Non-Newtonienne est une indication des variations de la capacité du matériau à s'écouler. La transition d'un matériau fluide à celui d'un matériau gouverné par un régime frictionnel reste cependant non clairement établie par cette méthode. Nous lui préférons, le suivie de l'évolution de la pente de la courbe d'écoulement (viscosité plastique) qui devient négative à faible taux de cisaillement. Cette information peut être précieuse pour juger de la pompabilité d'un matériau cimentaire.

Remerciements

Nous remercions la région Bretagne et le Consortium VCCTL (NIST) pour sa contribution au financement de cette étude. Nous remercions aussi Nicos Martys (NIST), Edward Garboczi (NIST), Dale Bentz (NIST) et Vincent Picandet (Université De Bretagne Sud) pour leur commentaires sur cette publication. Nous apprécions aussi l'aide apportée par John Winpigler qui a effectué certains des essais présentés.

Références

- [1] C. F. McKenna, The journal of industrial and engineering chemistry, V70, n°146, Feb, 1912, pp.110-114
- [2] R. A. Helmuth, L. M. Hills, D. A. Whitting, S. Bhattacharja, "Abnormal concrete performance in presence of admixtures", PCA serial # 2006, 1995
- [3] Q. D. Nguyen and D. V. Boger, Ann. Rev. Fluid Mech., 1992, 24, pp. 47-88
- [4] Amziane S., Ferraris C.F, to be submitted to Advances in Cement Research, 2004
- [5] N. Andriamanantsilavo, S. Amziane, Cement and Concrete Research, V.34, 2004, in press, available on line August 24, 2004 in www.sciencedirect.com
- [6] S. Amziane, Submitted to Cement and Concrete Research, 2004.
- [7] S. Amziane, N. Andriamanantsilavo, Advances in Cement Research, Thomas Thelford ed., Jan 2004, V16, n°1.
- [8] V.A. Hackley, C.F. Ferraris, NIST Recommended Practice Guide, SP 960-3, 2001
- [9] D. Lootens, P. Hebraud, E. Lecolier and H. Van Damne, Oil and Gaz, Science and Technologie – Rev. IFP, Vol. 59, N.1, pp. 31-40, 2004
- [10] Leslie Struble and Wei-Guo Lei, Advanced Cement Based Material; 2:224-230; 1995
- [11] C. Ancey and C.R. Coussot, Acad. Sci. Paris, T. 327, Serie ii b, pp. 515-522, 1999

Comportement rhéologique de pâtes de bétons autoplaçants

T.H. Phan, M. Chaouche*, G. Bernier, et M. Moranville

*Laboratoire de Mécanique et Technologie, CNRS/ENS Cachan/Université Paris 6.
61, Avenue du Président. 94235 Cachan, France*

Résumé : Nous comparons le comportement rhéologique en géométrie d'écrasement d'une pâte de ciment d'un béton autoplaçant (BAP) à celui d'une pâte de ciment ordinaire. Dans le cas des pâtes BAP, le comportement de la force normale s'exerçant sur les plateaux correspond à deux régimes différents selon la vitesse de compression. Pour de fortes vitesses, la force normale augmente lorsque la vitesse augmente, ce qui correspond à l'écoulement visqueux non-Newtonien de la pâte. Au dessous d'une certaine vitesse "critique", le sens de variation de la force en fonction de la vitesse s'inverse, suggérant l'apparition d'une séparation de phase solide-liquide. Nous montrons que ces deux régimes peuvent être décrits par un nombre de Peclet, défini par le rapport entre le temps caractéristique de déformation de la pâte et le temps caractéristique de filtration du fluide interstitiel à travers le milieu poreux constitué par les grains formant la pâte. Dans le cas des pâtes ordinaires, la force est une fonction décroissante de la vitesse sur toute la gamme de vitesses considérée, indiquant que dans tous les cas la déformation s'accompagne d'un assèchement de la pâte.

Mots-clés : Rhéologie, Ecrasement, Filtration, Hétérogénéités, Bétons auto-plaçants.

Abstract: The squeeze flow behaviour of a self-compacting concrete (SCC) paste compared to that of an ordinary cement paste is considered experimentally. Analysing the evolution of the squeeze force as a function of time for different controlled velocities, the SCC paste is found to present two main flow regimes. The first regime is characterized by the situation in which the force decreases when the velocity decreases, which is expected and corresponds to a viscous flow of the paste. In the second regime, the force increases when the velocity decreases which corresponds to a filtration of the solvent through the particle skeleton that behaves then as a quasi-rigid porous media. The transition between the two regimes is shown to be controlled by a Peclet number, that is defined as the ratio of the characteristic time of the paste deformation to the characteristic time of the fluid filtration through the porous media made up by the grains. On the other hand, in the case of the ordinary pastes, the force is found to decrease when the velocity increases over the entire velocity interval considered, indicating that the fluid content of the paste decreases under deformation through filtration.

Keywords: Self-compacting concrete ; Rheological behaviour ; Squeeze flow ; Filtration.

* Auteur pour toute correspondance : chaouche@lmt.ens-cachan.fr

1. Introduction

Les bétons autoplaçants (BAP) sont caractérisés par leur fluidité élevée de sorte qu'ils puissent se mettre en oeuvre sans vibration, remplir facilement des petits interstices de coffrages et être pompés sur de longues distances. En revanche, la pâte de ciment correspondante (PAP) doit être assez visqueuse pour éviter la ségrégation. Puisque ces deux types de propriétés exigées sont apparemment contradictoires, la formulation d'un BAP s'avère en fait critique et difficile à contrôler. Le comportement rhéologique constitue ainsi un aspect clef pour les BAP. Par exemple, si la viscosité de la pâte est assez élevée, les granulats seront supportés par la pâte, ce qui permet d'éviter la ségrégation gravitaire. Souvent, des agents viscosants tels que la gomme Welan ou des mélanges minéraux sont ajoutées pour augmenter la viscosité de la pâte, en évitant d'augmenter de manière significative le seuil de d'écoulement [1-3].

La ségrégation peut également être induite par l'écoulement, et ce problème est beaucoup moins considéré dans la littérature dans le cas des BAP. En fait, dans la plupart des études rapportées, on considère que le matériau reste homogène lors des mesures rhéologiques [4-6]. Néanmoins, les suspensions concentrées, telles qu'une pâte de ciment, deviennent souvent hétérogènes dans des écoulements complexes. Par exemple, il est bien connu que les cisaillements non-uniformes entraînent une migration de particules vers les régions de plus faible taux de cisaillement [7]. L'origine de ce phénomène est bien compris et attribué aux interactions irréversibles (collisions) entre particules [8]. Ce processus est diffusif [7] et est en fait négligeable dans nos expériences.

Dans cette étude, nous considérons le comportement rhéologique de pâtes de BAP en relation avec les hétérogénéités induites dans la géométrie de compression. On peut considérer que cet essai est assez représentatif de l'écoulement de la

pâte de ciment dans l'espace inter granulaire du béton ou du mortier. Dans la plupart des études rapportées dans la littérature concernant ce type de rhéomètre, le fluide est considéré comme homogène pendant l'écoulement d'écrasement, avec une loi d'écoulement prédéfinie. Cependant, dans le cas d'une suspension fortement concentrée ou d'une pâte, le matériau peut devenir hétérogène sous l'écoulement d'écrasement. Sherwood [9] a rapporté récemment une étude théorique et numérique sur ce problème. Poitou et Racineux [10] ont considéré le comportement rhéologique en compression de pâtes céramiques fortement concentrées. Ils ont montré que leurs résultats expérimentaux ne pouvaient être modélisés qu'en supposant une séparation de phase pour laquelle la concentration en particules augmente dans la région axiale. Chaari et al. [11] ont considéré le cas d'une boue de station d'épuration, alors que Delhay et al. [12] ont considéré le cas d'une suspension modèle. Dans la plupart des suspensions industrielles la phase liquide n'est pas Newtonienne. C'est le cas des pâtes de ciment BAP, pour lesquelles l'addition des polymères donne à la phase liquide un aspect fortement rhéofluidifiant.

2. Expérience

2.1 Essai d'écrasement

Les écoulements d'écrasement ont été mis en œuvre sur une machine de traction-compression servo-hydraulique MTS équipée d'un plateau supérieur circulaire de diamètre 40 mm et d'un plateau inférieur mobile en verre. On enregistre les variations de l'effort de compression F en fonction de la distance h entre les plateaux. La suspension est placée dans un anneau entre les plateaux puis écrasée à vitesse constante. La hauteur initiale au début de l'essai est fixée à 6 mm.

2.2 Matériaux

La pâte ordinaire est composée comme suit : Eau (500ml)+ciment Portland (1000g)+Filler (330g). Pour obtenir la pâte BAP on rajoute un superplastifiant de type Chrysofluid Optima 100 (20g) et un agent viscosant de type amidon dilué à 20 % d'extrait sec (10g).

3. Résultats et interprétation

3.1 Ecoulement d'écrasement de la pâte ordinaire (PO)

Sur la Fig. 1, nous représentons l'évolution de la force normale en fonction de la distance instantanée entre plateaux pour différentes vitesses d'écrasement.

Nous avons vérifié que le comportement rhéologique était pratiquement indépendant de l'âge lorsque celui-ci est inférieur à 70mn, ce qui correspond à la durée des essais pour la plus petite vitesse mise en jeu dans nos expériences.

Le comportement en écrasement de la pâte PO est très différent de ce que l'on peut attendre pour un tel matériau. En effet, le comportement rhéologique de la pâte PO tel que déterminé en utilisant un rhéomètre de cisaillement peut être approximativement modélisé comme un fluide en loi de puissance (voir Fig. 2).

Pour de tels fluides, on s'attend à ce que la force de compression suive la loi de Scott [13]:

$$F = 2\pi \left(\frac{2m+1}{m} \right)^m \frac{1}{m+3} \frac{A}{\sqrt{2}} \frac{U^m}{h^{2m+1}} R^{(m+3)} \quad (1)$$

où R est le rayon du plateau, h la distance entre plateaux, m l'indice de fluidité de la suspension et A sa consistance. Pour la pâte PO, nous avons $A = 15 \text{ Pas}^m$, et $m = 0.1$ (voir Fig. 2).

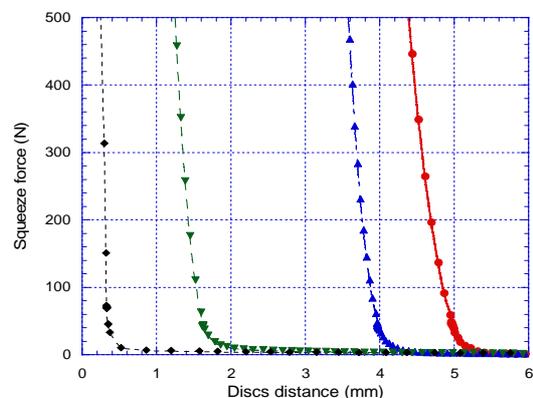


Fig. 1 : Evolution of the squeeze force F as a function of discs separation h for different velocities U for an OC paste. (♦) 100mm/mn ; (▼) 10 mm/mn ; (▲) 1mm/mn ; (●) 0.1 mm/mn.

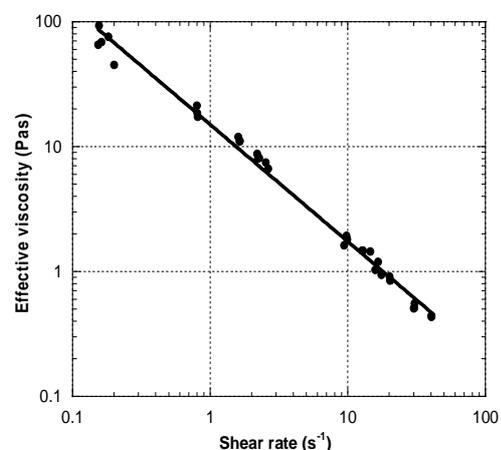


Fig. 2 : Rheological behaviour of the OC paste as determined using a shear-rheometer with a Couette geometry. (●) Experimental data ; (—) Power law fit.

La valeur de l'indice de fluidité est assez faible, indiquant que la pâte est fortement rhéofluidifiante. D'après l'expression (1), pour h donné, la force de compression devrait être une fonction croissante de la vitesse pour un fluide en loi de puissance. Cela est en contradiction avec ce que l'on observe dans nos expériences comme l'illustre la Fig. 1.

Pour comprendre un tel comportement de la pâte PO, on suppose que son écoulement d'écrasement est associé à une séparation fluide-solide qui peut avoir lieu par filtration de la phase fluide à travers le milieu poreux formé par des particules solides bloquées (ciment et fines). Ce phénomène a été déjà rapporté dans la littérature pour d'autres types de pâtes [10-12]. La filtration de la phase fluide mènerait à l'augmentation de la concentration locale en particules, puis à la viscosité effective de la pâte. Ceci est discuté en détail plus loin.

3.2 Ecoulement d'écrasement de la pâte PAP

La Fig. 3 représente l'évolution de la force normale en fonction de la distance instantanée entre plateaux pour différentes vitesses d'écrasement de la pâte PAP.

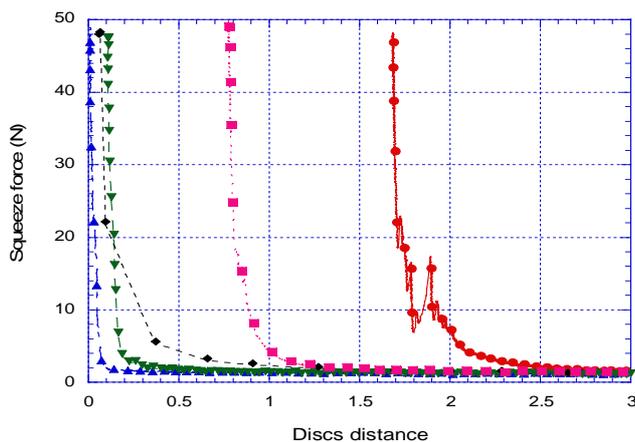


Fig. 3 : Evolution of the squeeze force F as a function of discs separation h for different disc velocities U , for a SCC paste. (\blacklozenge) 100 mm/mn ; (\bullet) 10 mm/mn ; (\blacktriangle) 1 mm/mn ; (\circ) 0.3 mm/mn ; (\square) 0.1 mm/mn.

Le comportement de la pâte PAP est qualitativement différent de celui d'une pâte PO.

Tout d'abord, nous pouvons noter que les forces normales impliquées pour des pâtes PAP sont un ordre de grandeur plus faible que celles pour les PO. Ceci peut être attribué à l'effet des superplastifiants qui entraîne une diminution de la viscosité de la pâte par défloculation. Cependant la différence plus fondamentale se situe dans le fait que le comportement en écrasement de la pâte PAP correspond à deux régimes différents. Pour des faibles vitesses (et/ou petites épaisseurs) la force normale augmente lorsque l'on diminue la vitesse de compression. Ceci correspondrait à une situation où

nous avons la séparation fluide-solide, de manière analogue aux pâtes PO. Au-dessus d'une certaine valeur de la vitesse (dépendant de la distance instantanée entre plateaux), la force devient une fonction croissante de la vitesse. Ceci correspondrait à une situation dans laquelle le comportement rhéologique est dominé par l'écoulement de la pâte, où celle-ci reste plus ou moins homogène.

Comme dans le cas des études précédentes [14], les paramètres principaux contrôlant la limite entre les deux régimes peuvent être déterminés en comparant les temps caractéristiques des deux phénomènes d'écoulement qui seraient impliqués dans une expérience de compression d'une pâte granulaire : ce sont le temps caractéristique de filtration du fluide et le temps caractéristique de déformation de la pâte. Le temps caractéristique de l'écoulement de la pâte (τ_{flow}) est déterminé par la vitesse imposée U . On a : $(\tau_{\text{flow}}) \sim h/U$. Pour définir les temps caractéristiques nous choisissons ici le temps de séparation instantanée entre plateaux et non le rayon des plateaux parce que dans la discussion développée ici on suppose $h \ll R$ (approximation de lubrification).

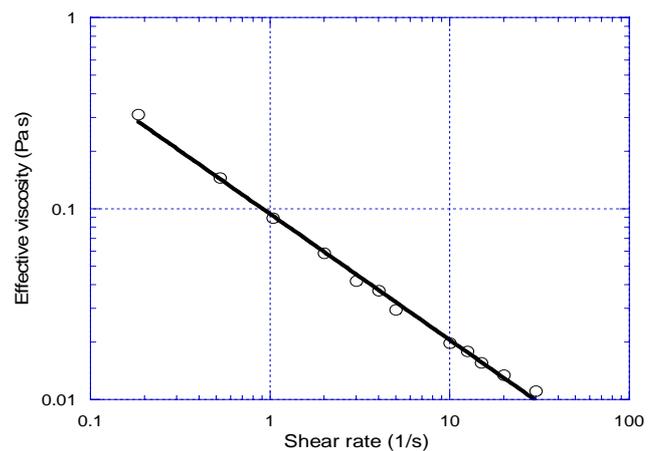


Fig. 4 : Rheological behavior of the 'fluid phase' (polymer solution) of the SCC paste. (\circ) Experimental data; (—) power-law fit.

Le temps caractéristique de filtration du fluide peut être déterminé en utilisant la loi de Darcy pour des fluides en loi de puissance. En effet, la solution de polymère (Eau+SP+AV) utilisée ici est rhéofluidifiante (voir Fig.4) et se comporte comme un fluide en loi de puissance dans l'intervalle de taux de cisaillement impliqués dans nos expériences de compression (entre $U/d \sim 0.1 \text{ s}^{-1}$ et 10 s^{-1} , où d est la taille moyenne des grains). La loi de Darcy pour des fluides en loi de puissance s'écrit [13]:

$$|v_f - v_s| \propto \left[\frac{k^{\frac{n+1}{2}}}{\mu_0} \text{grad}p \right]^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

où v_f et v_s sont respectivement la vitesse moyenne du fluide et du solide, k la perméabilité de Darcy (pour un fluide newtonien, qui augmente comme la taille des grains au carré) et p la pression. n est l'indice de fluidité de la solution de polymère (ici $n=0.34$) et μ_0 sa consistance (ici $\mu_0 = 0.1 \text{ Pas}^n$).

Puisque $n < 1$, l'équation ci-dessus tient compte du fait que, pour une vitesse de filtration donnée, la chute de pression pour un fluide rhéofluidifiant est plus élevée que pour un fluide Newtonien, ce qui a été démontré expérimentalement dans le cas d'une solution de polymère.

Le comportement rhéologique de la pâte PAP peut également être modélisé comme un fluide en loi de puissance jusqu'à un taux de cisaillement de 5 s^{-1} , comme le montre la Fig. 5.

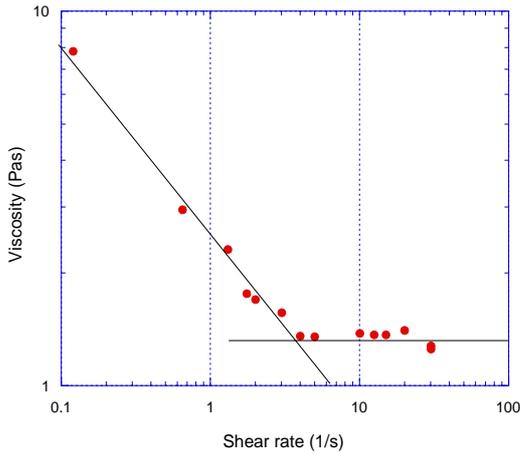


Fig. 5 : Rheological behavior of SCC paste in shear flow (determined using a Couette geometry).

On a : $\sigma = A\dot{\gamma}^m$, où σ est la contrainte de cisaillement, A la consistance de la pâte et m son indice de fluidité. Ici, nous avons $A = 2.6 \text{ Pa s}^m$ et $m = 0.52$. Nous pouvons noter qu'au-dessus de 5 s^{-1} la pâte devient Newtonienne. Puisque nous nous intéressons ici uniquement au comportement d'écrasement à petites vitesses, la pâte peut être considérée comme ayant un comportement en loi de puissance. L'origine de la chute de pression est l'écoulement de la pâte. Ainsi, dans des conditions quasi-statiques, nous pouvons estimer la valeur typique du gradient de pression comme : $\text{grad}p \sim A(U/h)^m/h$. Ceci mène à l'évaluation suivante du temps caractéristique pour le mouvement relatif fluide-solide:

$$\tau_{\text{filtration}} \propto \frac{h}{|v_f - v_s|} = h \left(\frac{hk}{\mu_0 A} \right)^{\frac{1}{n}} \left(\frac{h}{U} \right)^{\frac{m}{n}} \quad (3)$$

Puisque la filtration de la phase fluide est un phénomène diffusif et l'écoulement de la suspension est un phénomène convectif, nous pouvons définir un nombre de Peclet (Pe) en prenant le rapport des deux temps caractéristiques correspondants, i.e.:

$$Pe = \frac{\tau_{\text{filtration}}}{\tau_{\text{flow}}} = \left(\frac{\mu_0 h^{m+1} U^{n-m}}{A k^{\frac{n+1}{2}}} \right)^{1/n} \quad (4)$$

La vitesse pour laquelle nous nous attendons à une transition entre un écoulement homogène de la suspension et une situation dans laquelle nous avons un mouvement relatif significatif fluide-solide peut être estimée pour $Pe = 1$. Ce qui donne:

$$U_c = \left(\frac{A k^{\frac{n+1}{2}}}{\mu_0 h^{m+1}} \right)^{1/n-m} \quad (5)$$

Puisque $n < 1$, l'effet de l'aspect rhéofluidifiant du fluide suspendant devrait être d'entraîner une augmentation de la vitesse critique pour la séparation solide-fluide. Cela est en désaccord apparent avec nos résultats expérimentaux. En fait, un tel effet de l'indice de fluidité est attendu. Dans nos expériences, le gradient de pression dans le fluide est fixé à travers la vitesse imposée du plateau. Ainsi, pour un gradient de pression donné le taux de filtration augmente quand l'indice de fluidité diminue (voir l'équation 2). Les effets de séparation solide-fluide apparaîtraient aux grandes vitesses de plateau pour un faible indice de fluidité. L'effet rhéofluidifiant devrait alors diminuer l'extension du domaine d'écoulement de la suspension.

L'influence de la consistance du polymère est opposée à celle de l'indice de fluidité (voir l'équation 5). Ainsi, on peut conclure d'après notre analyse que l'origine de l'augmentation de l'extension du domaine d'écoulement de la pâte par l'addition d'un polymère est plutôt due à l'augmentation de la consistance du fluide. L'aspect rhéofluidifiant aurait l'effet inverse. Cependant, cet aspect serait bénéfique dans le processus de mise en œuvre des BAP. Ainsi, de manière similaire à d'autres types de fluides industriels tels que les boues de forage, l'effet de l'addition des polymères (agent viscosants) donnent une stabilité des PAP par rapport à la séparation fluide-solide pour de faibles vitesses de sollicitation (mécanique ou gravitaire) ou au repos, et une bonne ouvrabilité pour des vitesses de sollicitation plus élevées.

4. Conclusion

Nous avons présenté une étude expérimentale sur le comportement d'une pâte de ciment PAP comparée à celle d'une pâte PO en écoulement d'écrasement. Dans la gamme des taux de déformation considérée ici l'écrasement de la pâte PO s'accompagne d'une séparation entre la phase fluide et les particules. Il s'agit ainsi d'une pâte de très mauvaise ouvrabilité. Le comportement rhéologique de la pâte de BAP est plus complexe. Aux grandes vitesses d'écrasement et/ou pour de grandes épaisseurs de pâte, la force normale est une fonction croissante de la vitesse, comme attendue dans le cas de l'écoulement purement visqueux de la pâte. Dans ces circonstances, la pâte devrait rester plus ou moins homogène lors de l'écrasement. Pour de petites vitesses et/ou de petites épaisseurs de pâte, le comportement rhéologique de la pâte de BAP est semblable à celui de la pâte PO. Nous avons montré que la consistance de la phase fluide (solution de polymère ici) était le paramètre principal pour obtenir une suspension stable dans des conditions d'écoulement d'écrasement (et/ou au repos). Cependant, dans la pratique nous avons besoin de l'aspect rhéofluidifiant de la phase fluide (petit indice de fluidité) pour augmenter la fluidité de la pâte dans des conditions de mise en oeuvre (tel que le pompage).

Références

[1] Domone PL, and Chai HW. "Design and testing of self-compacting concrete". pp. 223-236 in Proc. Of RILEM Int. Conf. Production Methods and workability of concrete. Edited by PJM Bartos, DL Marrs, and DJ Cleland. Scotland, 1996.

[2] Sakata S, Maruyama K, and Minami M. "Basic properties and effects of welan gum on self-compacting concrete". pp. 237-253 in Proc. Of RILEM Int. Conf. Production Methods and workability of concrete. Edited by PJM Bartos, DL Marrs, and DJ Cleland. Scotland, 1996.

[3] Nagataki S. "Present state of superplasticizers in Japan". In Inter. Symposium on mineral and chemical admixtures in concrete. Toronto, 1998.

[4] Lachemi M, Hossain KMA., Lambros V, Nkinamubanzi PC, and Bouzoubaâ N. "Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste". Cem. Concr. Res. 34(2), 185-193 (2004).

[5] Sari M, Prat E and Labastire J.F. "High strength self-compacting concrete: original solutions associating organic and inorganic admixtures". Cem. Concr. Res. 29 (6), pp. 813-818 (1999).

[6] Ferraris C.F., Karthik O.H., and Hill R. "The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete". Cem. Concr. Res. 31 (2) pp. 245-255 (2001).

[7] Leighton DT, and Acrivos A. "The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions". J. Fluid Mech. 181, 415-439 (1987).

[8] Cunha FR and Hinch EJ. "Shear induced dispersion in a dilute suspension of rough spheres". J. Fluid Mech., 309, 211-223 (1996).

[9] Sherwood J. D. "Liquid-solid relative motion during squeeze flow of pastes." J. Non-Newtonian Fluid Mech. 104 (1), 1-32 (2002).

[10] Poitou A and Racineux G. "A squeezing experiment showing binder migration in concentrated suspensions". J. Rheol. 45, 609 (2001).

[11] Chaari F, Racineux G, Poitou A, and Chaouche M. "Rheological Behavior of Sewage Sludge and Strain-Induced Dewatering." Rheol. Acta, 42(3), 273-279 (2003).

[12] Delhaye N, Poitou A, and Chaouche M. "Squeeze flow of highly concentrated suspensions of spheres." J. Non-Newtonian Fluid Mech. 94 (1) , 67-74 (2000).

[13] Bird R. B., Armstrong R. C., and Hassager O. "Dynamics of Polymeric Liquids". Wiley. New York, 1987.

[14] Collomb J, Chaari F, and Chaouche M. "Squeeze flow of concentrated suspensions of spheres in Newtonian and shear-thinning fluids". J. of Rheol. 48 (2), 405 (2004).

Nouveaux modèles d'endommagement MODEV dans le code de calcul SYMPHONIE.

Application aux cas des structures en béton

H. UNG QUOC, G. MOUNAJED

*Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, 84 ave Jean Jaurès, Champs sur Marne, 77447
Marne la Vallée Cedex 2 – France*

Résumé : Ce travail donne lieu à établir un modèle d'endommagement du béton. Une analyse sur les modèles existants et des mécanismes de dégradation du béton permet d'établir le modèle dans le cadre de la théorie de l'endommagement appliqué aux matériaux fragiles et hétérogènes. Ce modèle introduit plusieurs modes d'endommagement et tient en compte l'effet anélastique ainsi que l'effet unilatéral. Le modèle est écrit en formulation sécante et tangente et implémenté dans le code de calcul général aux E.F. SYMPHONIE. MODEV a été validé sur la base de plusieurs essais issus de la littérature.

Abstract : This work has for objective the development of a new model of behavior of concrete structures. An analysis on different existent models and the physical mechanisms of concrete degradation permitted to develop the new damage model based on the thermodynamics theory applied to the heterogeneous, brittle materials. The model considers two damage mechanisms, the strain irreversibility and the unilateral effect. Also, this model is written in tangent formulation in the general F.E code SYMPHONIE. The numerical simulation of test cases has shown a reliable consistency with the experimental results.

Mots-clé : Béton, endommagement, fissuration, modélisation, éléments finis.

1. Introduction

Le béton a un comportement complexe difficile à représenter par une seule loi macroscopique homogène. Cette difficulté est liée notamment à la forte hétérogénéité du béton constitué de granulats de différentes tailles, d'une matrice cimentaire et de cavités. A cela s'ajoutent des microfissures distribuées de manière aléatoire et présentes même à l'état dit vierge [20]. Selon la nature et l'intensité de la sollicitation, le béton se déforme de manière complexe en faisant intervenir une ou plusieurs combinaisons de mécanismes élémentaires : élasticité, endommagement, glissement, frottement, fissuration...

Des recherches ont été lancées depuis le début du XX^e siècle sur le comportement mécanique du béton dans l'espoir de mieux comprendre les mécanismes de dégradation de ce matériau. Plusieurs théories appliquées à des matériaux tel que le béton ont été développées. On peut citer l'approche locale de fissuration, la mécanique de la rupture [3], la théorie de la plasticité, la théorie de l'endommagement, la méthode de la fissuration distribuée, l'approche par homogénéisation... Ceci a conduit à l'élaboration de plusieurs modèles spécifiques aux bétons. Nous pouvons citer les modèles d'endommagement isotropes de Mazars [7], de La Borderie [5], les modèles anisotropes de Simo et Ju [24] et de Ramtani [20], les modèles de fissuration multiple, fixe ou tournante [22], [23], [18], le modèle des

micro – plans d'Olzolt, de Bazant...[17], [18], [1], les modèles basés sur la théorie de plasticité [21]... Tous ces modèles, intégrés dans les codes de calcul, permettent de modéliser le comportement du béton par l'approche des éléments finis, et sont utilisés actuellement. Cependant, la modélisation du comportement mécanique du béton n'est pas complètement résolue et reste encore une question ouverte. Ceci est confirmé entre autre par la multiplicité des modèles proposés. En effet, la difficulté majeure réside dans l'élaboration d'un modèle suffisamment fiable pour bien représenter le comportement complexe du béton et relativement simple pour qu'il soit exploité dans des modélisations du matériau et de structure en béton.

Dans ce travail, un nouveau modèle de comportement du béton a été établi dans le cadre d'un matériau non standard généralisé qui permet de tenir en compte des effets non linéaires spécifiques comme ; l'effet unilatéral, l'effet anélastiques et la combinaison des mécanismes d'endommagement.

2. Equations constitutives du modèle

2.1 Endommagement

A cause de l'hétérogénéité du matériau, le modèle considère l'existence de plusieurs mécanismes de dégradation du béton. A part le mode I le plus couramment rencontré par extensions, les essais

réalisés par Bertacchi et al. en 1972 [2] montrent, même sans extension, qu'une dégradation se manifeste. Celle-ci pourrait être due à des glissements.

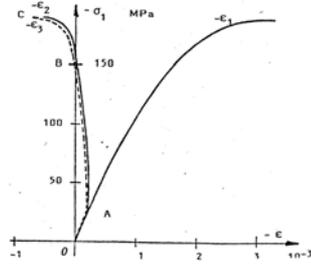


Fig.1 : Courbe expérimentale de Bertacchi et al. [2]

Le modèle met donc en considération l'existence simultanée de 2 modes d'endommagement : «mode d'extension» et «mode de glissement». On adopte une combinaison multiplicative dans l'énergie libre [6] proposée dans le cas le plus général de l'activation de tous les deux modes :

$$\rho\psi = \rho\psi(\underline{\underline{\varepsilon}}, d, T) = \frac{1}{2}(1-d_s)(1-d_d)\underline{\underline{D}} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) \quad (1)$$

Où $d_s; d_d$ sont respectivement les variables d'endommagement par extension et par glissement.

$\underline{\underline{\varepsilon}}^{an}$ est la déformation anélastique.

Pour assurer la positivité de la dissipation, il faut :

$$\xi = \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} - \rho\dot{\psi} = -Y_d \dot{d}_d - Y_s \dot{d}_s + \underline{\underline{\sigma}} : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} \geq 0 \quad (2)$$

$$-Y_s = \frac{1}{2}(1-d_d)\underline{\underline{D}} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) \geq 0 \quad (3)$$

$$-Y_d = \frac{1}{2}(1-d_s)\underline{\underline{D}} : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) \geq 0 \quad (4)$$

En ce qui concerne les critères d'endommagement, dans le modèle, par analogie avec la déformation équivalente au sens de Mazars [7], nous introduisons deux nouvelles expressions de déformation équivalente traduisant respectivement l'état d'extension hydrostatique et le glissement local des microfissures :

$$\underline{\underline{\varepsilon}} = \underline{\underline{\varepsilon}}^d + \underline{\underline{\varepsilon}}^s = \underline{\underline{\varepsilon}}^d + \varepsilon^H \underline{\underline{I}} \quad (5)$$

$$f_s(\underline{\underline{\varepsilon}}, B_s) = \tilde{\varepsilon}^s - B_s(\beta_s) = 0 \text{ et } f_s \leq 0; f_s \dot{d}_s = 0 \quad (6)$$

$$f_d(\underline{\underline{\varepsilon}}, B_d) = \tilde{\varepsilon}^d - B_d(\beta_d) = 0; f_d \leq 0 \text{ et } f_d \dot{d}_d = 0 \quad (7)$$

La déformation sphérique équivalente $\tilde{\varepsilon}^s$ et la déformation déviatorique équivalente $\tilde{\varepsilon}^d$, sont définies de la manière suivante :

$$\tilde{\varepsilon}^s = \langle \varepsilon^H \rangle = \left(\varepsilon^H + \left| \varepsilon^H \right| \right) / 2 \quad (8)$$

$$\tilde{\varepsilon}^d = \sqrt{\left(\underline{\underline{\varepsilon}}^d - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an} \right) : \left(\underline{\underline{\varepsilon}}^d - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an} \right)} + \alpha \varepsilon^H \quad (9)$$

Où $\underline{\underline{\varepsilon}}^d$ et $\underline{\underline{\varepsilon}}^{an}$: tenseurs déviatoriques de déformations totales et anélastique; α : coefficient de couplage sphérique – déviatorique reflétant l'influence de l'état hydrostatique sur le glissement.

Avec ces définitions, si on arrive à identifier le seuil initial à travers les essais élémentaires (traction uniaxiale, compression uniaxiale), on peut les tracer dans le repère des déformations. Le seuil est convexe et contient l'origine, c'est ainsi le cas dans le repère des contraintes (Fig. 2).

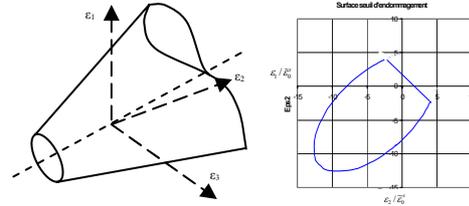


Fig.2 : Seuil d'endommagement dans le repère 3D et dans le plan $\varepsilon_3=0$

Ainsi, dans le cadre d'un matériau non standard généralisé, nous avons postulé la loi d'évolution des endommagements en fonction des expressions équivalentes correspondantes :

$$d_s = 1 - \left(\frac{\tilde{\varepsilon}_0^s}{\tilde{\varepsilon}^s} \right) \exp \left[-B_s (\tilde{\varepsilon}^s - \tilde{\varepsilon}_0^s) \right] \quad (10)$$

$$d_d = 1 - A_C \exp \left[-B_C (\tilde{\varepsilon}^d - \tilde{\varepsilon}_0^d) \right] - (1 - A_C) \frac{\tilde{\varepsilon}_0^d}{\tilde{\varepsilon}^d} \quad (11)$$

où B_s, A_C, B_C , sont des coefficients de l'endommagement caractéristiques du matériau. B_s , coefficient de l'endommagement sphérique, est considéré comme un paramètre lié à l'énergie de fissuration afin d'assurer une objectivité vis-à-vis à la taille des éléments du maillage lors d'un calcul numérique

2.2 Effet anélastique

On postule que le glissement entre les lèvres rigoureux des microfissures qui empêche le refermeture totale de ces fissures est à l'origine de la déformation irréversible. Ces effets sont d'autant plus importants que l'endommagement évolue. Ce glissement se manifeste sous chargement hydrostatique et/ou chargement de cisaillement. Ce qui met en évident l'existence de deux parties anélastique : sphérique et déviatorique.

Pour la déformation anélastique, on postule :

$$f_s^{an} = \frac{I_\sigma}{(1-d_s)(1-d_d)} - \kappa(p^s) \text{ et } \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_s^{an} = H(\dot{d}_s) \cdot \mu_1 \cdot f(d_s) \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^s \quad (12)$$

$$f_d^{an} = \frac{J_\sigma}{(1-d_s)(1-d_d)} - \kappa(p^d) \text{ et } \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}_d^{an} = H(\dot{d}_d) \cdot \mu_2 \cdot f(d_d) \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^d \quad (13)$$

où $H(x)=1$ si $x>0$ et $H(x)=0$ si non. Les fonctions $f(d_s)$ et $f(d_d)$ sont des fonctions croissantes qui prend des valeurs comprises entre 0 et 1. Les coefficients

μ_i sont des caractéristiques intrinsèques du matériau, ils représentent le degré d'hétérogénéité de ce dernier. La positivité de la dissipation anélastique est automatiquement assurée :

$$\underline{\underline{\sigma}}^s : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^{an} \geq 0 \quad (14)$$

$$\underline{\underline{\sigma}}^d : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^{an} = H(d_d) \mu_2 (1-d_s)(1-d_d) f(d_d) D : \left(\underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^d - \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^{an} \right) : \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}}^d \geq 0 \quad (15)$$

2.3 Effet unilatéral

Le nouveau modèle suppose deux modes d'endommagement : mode par extension et mode par glissement. Le premier mode (mode I) n'existe que s'il y a extension. Tandis que pour le deuxième mode de glissement (modes II et III) peut évoluer aussi bien en traction qu'en confinement. L'effet unilatéral est pris en compte grâce au concept physique du modèle. En effet, lors de compression, l'endommagement d_s disparaît par une introduction d'une fonction monotone réversible affectée à la rigidité. L'état de compression est défini d'une manière plus générale par : $Tr(\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) < 0$

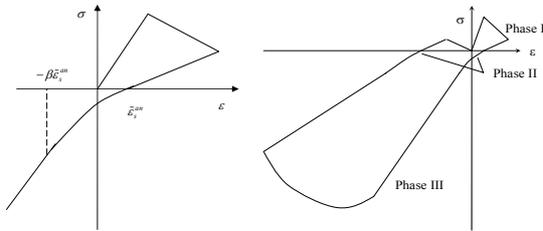


Fig.3 : Schéma de l'effet unilatéral (phase II)

Pour bien définir la phase transitoire, on introduit en plus une caractéristique du matériau, notée β (Fig. 3) que nous pouvons l'appeler coefficient de rigidification élastique lors de refermeture des fissures, telle que :

Pour $\tilde{\varepsilon}_s^{an} \geq \tilde{\varepsilon}_s \geq -\beta \tilde{\varepsilon}_s^{an}$: il n'y a pas d'évolution de l'endommagement par extension, ni de déformation anélastique sphérique. Donc, nous utilisons une fonction réversible, bijective f :

$$\underline{\underline{\sigma}} = (1-d_s)(1-d_d) \underline{\underline{D}} : f(d_s, \underline{\underline{\varepsilon}}, \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) : (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) \quad (16)$$

Et :

$$f = 1 \text{ si } \varepsilon^s = \varepsilon_s^{an} \text{ et } f = \frac{1}{1-d_s} \text{ si } \varepsilon^s \leq -\beta \varepsilon_s^{an} \quad (17)$$

Ce processus est réversible dans lequel la relation entre les contraintes et les déformations est bijective. La loi de comportement est continue, on peut en déduire que le potentiel est ainsi continu. En effet, c'est le cas de l'élasticité non-linéaire car il s'agit d'un changement réversible, sans aucune dissipation, de la rigidité élastique en fonction de d_s et $\underline{\underline{\varepsilon}}$ et de la déformation.

2.4 Intégration dans le code de calcul SYMPHONIE

Le modèle, nommé MODEV, a intégré dans le code de calcul au E.F. SYMPHONIE du CSTB [11] en formulation totale et incrémentale, à savoir :

$$\underline{\underline{\sigma}} = (1-d_s)(1-d_d) \underline{\underline{D}} (\underline{\underline{\varepsilon}} - \underline{\underline{\varepsilon}}^{an}) \quad (18)$$

$$\underline{\underline{\dot{\sigma}}} = (1-d_s)(1-d_d) \underline{\underline{D}} [\underline{\underline{I}} - \underline{\underline{M}}_s - \underline{\underline{M}}_d - \underline{\underline{A}}_s - \underline{\underline{A}}_d] \underline{\underline{\dot{\varepsilon}}} \quad (19)$$

Où $\underline{\underline{M}}_s$, $\underline{\underline{M}}_d$ représentent l'effet de l'endommagement, $\underline{\underline{A}}_s$, $\underline{\underline{A}}_d$ représentent l'influence de l'effet anélastique sur la rigidité tangente du matériau.

3. Validation du modèle

3.1 Teste de continuité

La validation de la continuité du modèle est montrée à travers un cas de chargement triaxial en imposant les déformations principales eps1, eps2, eps3 qui forment un loxodrome. Tout le trajet se situe sur une semi sphère de rayon 0.0004. La réponse de la loi de comportement sig1-eps1 et la réponse sig1-sig2 dans le plan sig3=0 nous montrent un comportement non symétrique entre l'état de traction et celui de compression et sur tout une continuité complète du modèle :

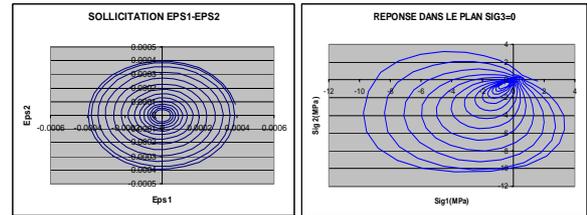


Fig.4 : La continuité du modèle MODEV

3.2 Poutre en flexion cyclique

Il s'agit d'une poutre en béton qui est soumise à une flexion cyclique. Cet essai a été effectué par La Borderie [5]. La comparaison entre les résultats expérimentaux et numériques présentée par les figures ci-dessous (Fig. 5), montrent la bonne concordance du modèle avec l'essai.

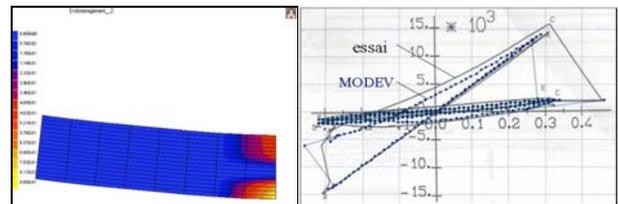


Fig.5 : Profile d'endommagement et Courbe charge (N) - flexion (mm)

3.3 Boîte de cisaillement

La première validation du modèle a été réalisée dans le cadre du projet National MECA [12]. Les figures suivantes montrent les résultats issus de la validation sur une boîte de cisaillement en béton sollicitée en

cisaillement puis en traction. La comparaison avec l'essai montre la bonne aptitude du modèle à prédire le mode de ruine observé expérimentalement sur le corps d'éprouve.

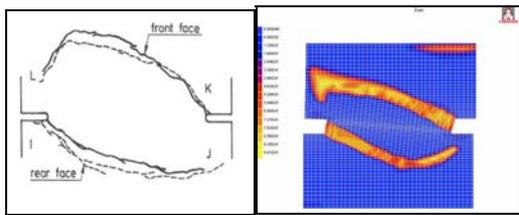


Fig.6 : Mode de rupture expérimental et simulé

3.4 Application industrielle au cas de cheville de fixation

On s'intéresse à une cheville métallique de fixation ancrée au bord d'un massif en béton et sollicitée par un effort de cisaillement à sa tête. Cet essai est effectué au CSTB en 1996 [10]. La convergence rapide et la robustesse de la solution numérique obtenue associée au nombre réduit de paramètres d'entrée facilement accessibles nous permettent d'espérer une exploitation industrielle étendue du modèle MODEV.

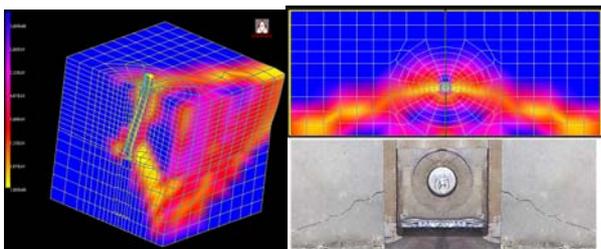


Fig.7 : Mode de rupture simulé et comparaison avec l'expérience

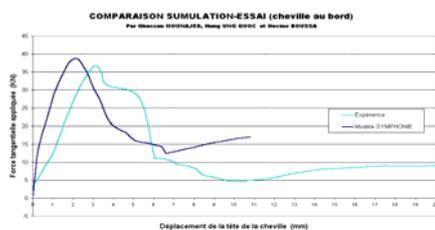


Fig.8 : Courbe de chargement - déplacement à la tête de la cheville

4. Conclusions et perspectives

Le nouveau modèle d'endommagement met en considération deux mécanismes de dégradations : extension et glissement conforme à des modes I, II, III de fissuration. De plus, on pense que l'apparition de l'irréversibilité de déformations est due au glissement relatif entre les lèvres des microfissures, l'évolution des déformations anélastiques dépend de l'état de dégradation et d'hétérogénéité du matériau. Le modèle MODEV est construit sur la base de la théorie de la thermodynamique des processus irréversibles où les critères d'endommagement sont formulés avec les expressions équivalentes en déformation. Le modèle MODEV permet de tenir en

compte de plusieurs phénomènes complexes de comportement du béton : Comportement dissymétrique en traction et en compression, effet unilatéral, déformation permanente et fait intervenir des paramètres à la fois physiques et faciles à identifier. Ce modèle, étant continu et respectant des principes de la thermodynamique, est intégré dans le code de calcul SYPHONIE et supporte plusieurs classes d'éléments finis. En plus d'une écriture totale en formulation sécante, une formulation incrémentale tangente de la loi de comportement a été établie.

Le modèle MODEV est capable de traiter les problèmes en 1D, 2D ou 3D sous l'action des sollicitations mécaniques complexes, y compris les chargements cycliques.

Le modèle est validé avec plusieurs problèmes en comparaison avec les résultats expérimentaux trouvés dans la littérature : comportement cyclique uniaxial, poutre en flexion, boîte de cisaillement, fixation 3D.... Cette validation a montré la prédictivité du modèle sur le plan qualitatif (mode de rupture) et quantitatif (courbe charge - déplacement).

Dans la suite, une extension du modèle MODEV pourra être effectuée pour tenir en compte de phénomène d'anisotropie du béton induite par la fissuration du matériau.

Le modèle pourra être adapté aux différents matériaux hétérogènes fragiles par exemple des roches ou d'autres matériaux à base de liant hydraulique.

Des études de couplages entre l'endommagement mécanique et les phénomènes thermique, chimique ou par fatigue pourront être explorées avec le modèle MODEV.

5. Références bibliographiques

- [1] Bazant Z. P. & Kim S. S. *Plastic Fracturing theory of concrete*. J. of the Eng. Mechanics Division, pp 407-428, (June 1979).
- [2] Bertacchi P., Belotti R. *Experimental research on deformation and failure of concrete under triaxial loads*. Proceeding Int. Symposium RILEM, pp. 35-38, Cannes, (1972).
- [3] Bui H. D. *Mécanique de la rupture fragile*. Masson (1978)
- [4] Hillerborg A. *Analysis of one single crack*. Fracture mechanics of concrete, edited by Wittmann F. H. Elsevier Science Publishers B. V. Amsterdam, pp. 223-249 (1983).
- [5] La Borderie C. *Phénomènes unilatéraux dans un matériau endommageable : Modélisation et Application à l'analyse des structures en béton*. Thèse doctorale, Paris 6 (1991).
- [6] Lemaître J., Chaboche J.-L. *Mécanique des matériaux solides*. Dunod (1988).

- [7] Mazars J. *Application de la mécanique de l'endommagement au comportement non-linéaire et à la rupture du béton de structure*, Thèse de Doctorat d'Etat, Paris 6 (1984).
- [8] Mazars J., Bazant Z. P. *Cracking and Damage*, Elsevier (1989).
- [9] Mazars J., Pijaudier-Cabot G. *Continuum damage theory – Application to concrete*. J. of Engrg. Mech., 115(2), 345-365 (1989).
- [10] Mesureur B., Mounajed G., El Dalati R. *Etude de la capacité résistante des ancrages avec chevilles de fixation soumis à des sollicitations tangentés*. Rapport confidentiel CSTB (1998).
- [11] Mounajed G. *Code EF SYMPHONIE. SYMPHONIE, Code de calcul général aux éléments finis*. CSTB (1991).
- [12] Mounajed G., Ung Quoc H. & Boussa H. *Elaboration d'un nouveau modèle d'endommagement dans le code de calcul SYMPHONIE-CSTB*, Numéro spécial de Revue Française de Génie Civil, Edition Hermes (2003).
- [13] Mounajed G., Ung Quoc H. & Boussa H. *Elaboration of a new model of damage for concrete. Application to the modelling of metal anchors*. First International Conference on Applications of Porous Media Jerba, Tunisia, June 02-08 (2002).
- [14] Mounajed G., Ung Quoc H. & Mesureur B. *New tangent formulation of the concrete damage model MODEV*. Befestigungstechnik Bewehrungstechnik und..., Rolf Eliehausen zum 60. Geburtstag, pp. 671-684, Herausgeber: Werner F., Hans-Wolf R., Edition ibidem, (2002).
- [15] Mounajed G., Ung Quoc H., Boussa H. *Théories de dégradation du béton, application à la modélisation numérique des ancrages*, Rapport interne PP 177, 2001 France, CSTB, France.octobre (2001).
- [16] Mounajed, G., Ung Quoc, H. & Boussa, H. *Development of a new concrete damage model in SYMPHONIE-CSTB. Application to metallic anchor bolts*. Second Biot International Conference on Poromechanics, Grenoble France, August 26-28 (2002).
- [17] Ozbolt J. *Microplane Model for Quasibrittle Materials - Part I – Theory*. Universität Stuttgart. Universität Stuttgart. Institut für Werkstoffe im Bauwesen. Bericht Nr. 96-1a/AF (1996).
- [18] Ozbolt J., Bazant Z.P. *Numerical smeared fracture analysis : Non local microcrack interaction approach*. IJNME, 39, 4, pp. 635-661 (1996).
- [19] Pijaudier-Cabot G., Bazant Z. P. *Nonlocal damage theory*. J. Engrng. Mech., Vol 113, no 10 (1987).
- [20] Ramtani S. *Contribution à la modélisation du comportement multiaxial du béton endommagé avec description du caractère unilatéral*. Thèse de Doctorat d'Etat, Paris 6 (1990).
- [21] Reynouard J.-M. *Structures planes en béton armé. Elaboration d'un modèle du comportement jusqu'à la ruine et résolution numérique*. Thèse de Doctorat, Univ. Claude-Bernard de Lyon (1974).
- [22] Rots J. G., Blaauwendraad J. *Crack models for concrete: Discrete or smeared? Fixed, Multi - directional or rotating?* HERON Vol,34, no.1 (1989).
- [23] Rots J. G., De Borst R. *Analysis of Mixed-Mode fracture in concrete*. Journal of engineering Mechanics, Vol. 113, No, 11, (November 1987).
- [24] Simo J. C., Ju J. W. *Strain and stress based continuum damage models I - Formulation*. Int. J. Solids structures, 23(7): 821-840 (1987).
- [25] Ung Quoc H. *Théorie de dégradation du béton, développement d'un nouveau modèle d'endommagement pour le béton en formulation incrémentale et tangente. Calcul à la rupture appliqué au cas des chevilles de fixation ancrées dans le béton*. Thèse doctorale - ENPC, Paris (2003).

Etude de l'écoulement d'une émulsion concentrée par vélocimétrie ultrasonore

L. Bécu, P. Grondin, A. Colin, et S. Manneville

Centre de Recherche Paul Pascal, Bordeaux

Résumé : L'écoulement de cisaillement d'une émulsion concentrée à 75 % est caractérisé à l'aide d'une technique de vélocimétrie ultrasonore. Les profils de vitesse dans l'entrefer d'une cellule de Couette de gap $e = 1$ mm sont enregistrés pendant 3 heures. Au voisinage de la contrainte seuil (pour de très faibles taux de cisaillement) l'écoulement est initialement inhomogène : une bande fluide et une zone gelée coexistent. Cependant cet état biphasique évolue pour conduire à une phase homogène, gelée pour des cisaillements inférieurs à 1 s^{-1} . Une autre caractéristique importante de l'écoulement est l'existence de glissement, attribuée à la formation de couches lubrifiantes peu concentrées en gouttelettes aux parois. A partir des profils, on peut estimer l'épaisseur des films lubrifiants. Celle-ci augmente au rotor avec le cisaillement appliqué, passant de 50 nm à 2 μm . Une telle augmentation est imputable à la migration de l'eau vers le rotor, sachant que la densité de l'huile contenue dans les gouttelettes est supérieure à celle de l'eau ($\rho_{\text{huile}} = 1.15 \text{ g/cm}^3$). Indépendamment du glissement, l'étude de la courbure des profils de vitesse obtenus atteste d'un comportement non newtonien rhéofluidifiant que l'on peut modéliser par une loi de puissance $\sigma = A \dot{\gamma}^n$ où $n = 0,07$. Cependant, si chaque profil individuel peut être ajusté parfaitement par un choix adéquat du préfacteur A, il n'existe pas de loi rhéologique unique permettant de décrire la courbe d'écoulement toute entière. Une variation de la concentration en gouttelettes avec le cisaillement appliqué pourrait expliquer cette situation.

Abstract: Using high-frequency ultrasonic velocimetry, we perform simultaneously rheological and local velocity measurements in a 75% wt. concentrated emulsion after a step-like shear rate applied for 3 hours. We point out three crucial points. In the vicinity of the yield stress, the flow appears to be inhomogeneous at the beginning of the experiment : a fluid phase and a jammed phase coexist. However, at equilibrium, the flow is always homogeneous. For shear rates smaller than 1 s^{-1} , the emulsion does not flow and behaves like a solid. Another striking feature of the flow is the presence of wall slip. This phenomenon is well described by the presence of thin layers of low concentration in droplets near the walls. From our measurements, it is possible to access the thickness of these layers. We show that the width of the layer located near the rotor strongly increases with the applied shear, going from 50 nm to 2 μm . Knowing the oil density is 1.15 g/cm^3 , the water is probably migrating towards the rotor. Finally focussing on the bulk flow, we show that the curvature of the velocity profiles is compatible with a shear thinning exponent 0.07. However, even if individual profiles can be accounted for by a power-law fluid, we could not find a set of parameters that would fit the whole range of applied shear rates. Change in droplets concentration with the shear rate may be responsible for such a behaviour.

Mots-clés : Glissement aux parois, viscoélasticité, contrainte seuil, vélocimétrie ultrasonore.

1. Introduction

Les émulsions sont constituées de deux liquides immiscibles, sous forme de gouttelettes dispersées dans une phase continue. Ce sont des systèmes métastables, qui tendent à revenir à leur état d'équilibre de mélange biphasique. Matériaux hors d'équilibre, les émulsions sont par conséquent sujettes à la détérioration. L'utilisation de tensioactifs ou de polymères peut néanmoins retarder considérablement leur destruction, ce qui permet leur utilisation dans l'industrie. Elles ont des applications très importantes dans la pharmacie, la construction de routes, l'agroalimentaire, etc. Le comportement rhéologique d'une émulsion dépend de sa fraction volumique en gouttelettes. A faible concentration en phase dispersée, la rhéologie de l'émulsion est proche de celle de la phase continue : la courbe d'écoulement $\sigma=f(\dot{\gamma})$ est celle d'un

liquide newtonien i.e. une droite de pente $\eta=\sigma/\dot{\gamma}$, la viscosité du fluide. Au fur et à mesure que l'on augmente la fraction volumique, les gouttelettes se rapprochent les une des autres jusqu'à atteindre une concentration critique où, compressées les une contre les autres, elles se déforment, stockant de l'énergie élastique à leurs interfaces. Aux faibles contraintes, une émulsion concentrée va résister élastiquement à la déformation ; à partir d'une certaine contrainte définie comme la contrainte seuil, elle pourra s'écouler [1]. Le comportement d'une émulsion au voisinage de la contrainte seuil est encore mal connu : l'amorce de l'écoulement peut être vu comme une transition d'un état « gelé » à un état « fluide », avec coexistence de ces deux états dans un certain intervalle de cisaillements [2]. Au contraire on peut définir la contrainte seuil comme la limite entre un état complètement gelé et un état

complètement fluide, les deux états ne pouvant coexister [3].

De plus, l'existence de glissement aux parois est avérée dans les émulsions et peut considérablement compliquer l'analyse des données rhéologiques globales [4].

Des mesures locales dans une émulsion soumise à une contrainte de cisaillement sont donc indispensables pour caractériser l'écoulement au voisinage de la contrainte seuil ainsi que la présence de glissement aux parois. [5]

Des profils de vitesse, obtenus grâce à une méthode de vélocimétrie ultrasonore sont présentés. Cette méthode nous permet d'avoir accès à la fois aux données rhéologiques globales et aux vitesses d'écoulement locales, et donc de quantifier le glissement observé aux parois. Elle est de plus résolue en temps ce qui permet de caractériser la dynamique de l'écoulement.

2. Procédure expérimentale

2.1 Description du montage

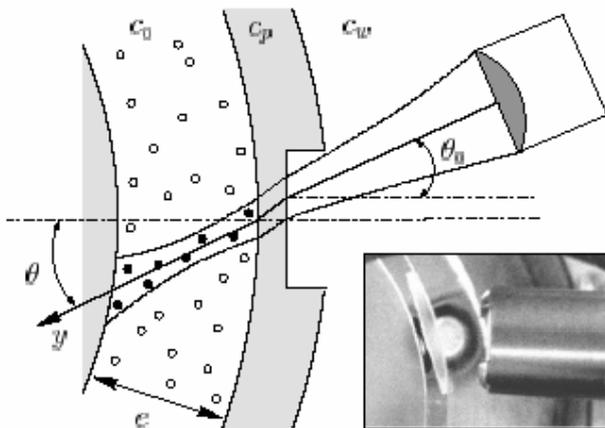


Figure (1) : Vélocimétrie ultrasonore dans les fluides cisailés en géométrie de Couette. L'insert montre une photo du transducteur et du stator vus de dessus.

La figure (1) est un schéma simplifié du dispositif [6]. Un transducteur focalisé envoie des impulsions à haute fréquence ($f_0=35$ MHz) dans la cellule de Couette et détecte le signal rétro-diffusé par des diffuseurs dispersés dans l'échantillon. Un pulseur-récepteur (Panametrics 5900 PR) commande le transducteur et permet de fixer la fréquence de répétition $1/\Delta T$ des tirs.

Le décalage temporel δt entre les signaux reçus peut, dans l'hypothèse d'une diffusion simple, être converti en distance parcourue δy par les diffuseurs dans l'échantillon, par la relation :

$$\delta y = c_0 \delta t / 2 \quad (1)$$

où c_0 est la vitesse du son dans le milieu. La vitesse

des diffuseurs v projetée sur l'axe ultrasonore y est déduite par la relation :

$$v_y = \delta y / \Delta T \quad (2)$$

Après une procédure de calibration permettant de mesurer l'angle d'incidence θ entre le faisceau ultrasonore et la normale à la cellule, on retrouve la vitesse orthoradiale $v(x)$, où x est la distance radiale au rotor, par la relation :

$$v(x) = v_y \sin \theta \quad (3)$$

où $x = e - y \cos \theta$ avec e la largeur de l'entrefer. (4)

Le transducteur focalisé et la cellule de Couette sont placés dans une cuve d'eau thermostatée. La durée d'acquisition d'un profil est de 1 à 10 s, avec une résolution spatiale de 40 μm . Pour plus de détails, nous renvoyons le lecteur à la référence [6].

2.2 Système étudié

Afin d'éviter la diffusion multiple, il est nécessaire que l'impédance acoustique de l'huile utilisée soit proche de celle de l'eau, de manière à ce que l'émulsion préparée soit transparente aux ultrasons [6]. On prépare donc une émulsion à l'huile de silicone Dow Corning 705 dans l'eau. Le diamètre moyen des gouttes est 1 μm , l'émulsion est concentrée à 75% en masse et adhésive car stabilisée avec 12% wt. de TTAB. On ajoute à la phase continue des diffuseurs en verre creux ($\varnothing \approx 12 \mu\text{m}$) en faible concentration (1% wt.) afin d'assurer la condition de diffusion simple.

3. Profils de vitesse enregistrés après un saut de cisaillement

On applique à l'échantillon initialement au repos un saut de cisaillement et on enregistre simultanément les profils de vitesse dans l'entrefer de la cellule de Couette et la réponse rhéologique en contrainte pendant 3 heures. Notons qu'à l'issue de ces 3 heures, la contrainte enregistrée n'a pas atteint l'état stationnaire. On vérifie à la fin de toutes les expériences que la taille des gouttes ne varie pas par granulométrie.

3.1 Au voisinage de la contrainte seuil

La figure (2) présente les profils obtenus après un saut de cisaillement de 0 à 0.5 s^{-1} . Les vitesses moyennées sur 500 s à différents moments de l'expérience sont tracées en fonction de la position dans l'entrefer x , et les déviations standard correspondantes sont indiquées sous forme de barres d'erreur. Les abscisses $x = 0$ mm et $x = 1$ mm indiquent respectivement la position du rotor et celle du stator.

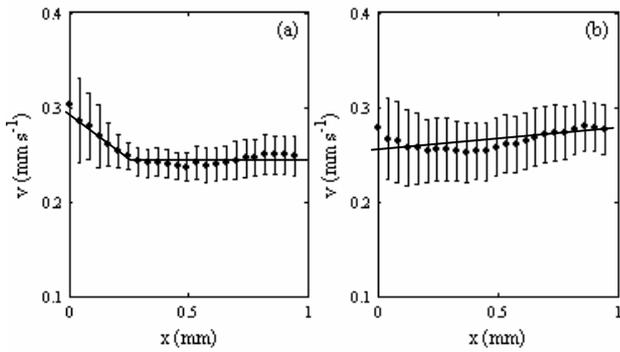


Figure (2) : Profils de vitesse enregistrés après un saut de cisaillement de 0 à 0.5 s^{-1} , moyennés sur (a) $t = [3500-4000] \text{ s}$ et (b) $t = [10000-10500] \text{ s}$. Les barres d'erreur sont les déviations standard des vitesses. Les lignes sont des guides pour les yeux.

Au début de l'expérience une bande cisailée localisée près du rotor coexiste avec une zone gelée située près du stator. Cette bande disparaît finalement après environ 2 heures pour laisser place à un état complètement gelé. Le cisaillement est alors entièrement localisé dans les couches de glissement aux murs, tandis que l'émulsion en volume ne coule pas du tout ; elle est soumise à une rotation solide.

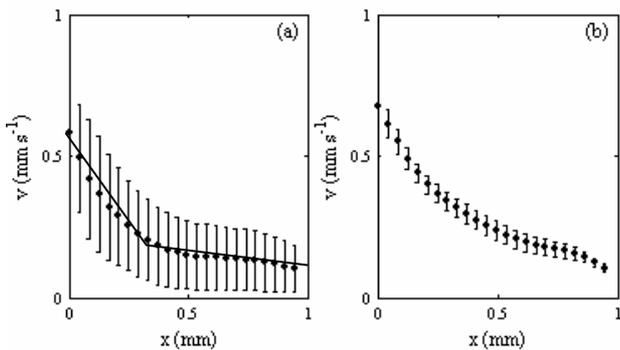


Figure (3) : Profils de vitesse enregistrés après un saut de cisaillement de 0 à 1 s^{-1} , moyennés sur (a) $t = [500-1000] \text{ s}$ et (b) $t = [3500-10000] \text{ s}$. Les barres d'erreur sont les déviations standard des vitesses. Les lignes sont des guides pour les yeux.

La figure (3) présente l'évolution des profils de vitesse enregistrés après un saut de cisaillement de 0 à 1 s^{-1} . Au début de l'expérience, l'écoulement est à nouveau inhomogène, puis la bande fluide localisée près du rotor croît au cours de l'expérience jusqu'à remplir totalement l'entrefer de la cellule. L'émulsion est alors cisailée en volume, mais la vitesse du fluide mesurée au stator diffère de zéro et celle mesurée au rotor n'est pas égale à la vitesse du mobile : l'émulsion glisse toujours fortement aux parois. Par conséquent le cisaillement réellement ressenti par l'émulsion $\dot{\gamma}_{\text{vrai}}$ est inférieur au cisaillement appliqué par le rhéomètre: $\dot{\gamma}_{\text{vrai}} = 0.6 \text{ s}^{-1}$ pour $\dot{\gamma}_{\text{rhéomètre}} = 1 \text{ s}^{-1}$.

3.2 Dynamique de l'écoulement

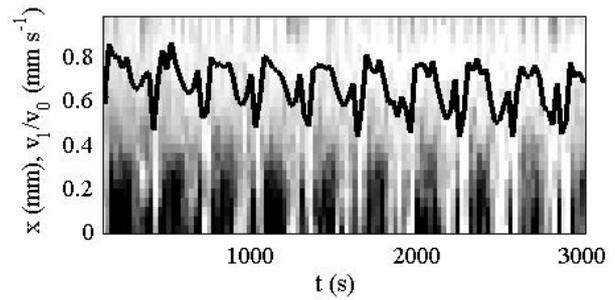


Figure (4) : Diagramme spatio-temporel du cisaillement local $\dot{\gamma}(x,t)$ après un saut de cisaillement de 0 à 0.5 s^{-1} . L'échelle de gris utilisée est linéaire : les nuances blanche et noire correspondent respectivement à $\dot{\gamma}(x,t) = 0$ et $\dot{\gamma}(x,t) \geq 50 \text{ s}^{-1}$. La ligne en trait plein est la vitesse mesurée au rotor normalisée v_1/v_0 .

Lorsque l'écoulement est inhomogène, les profils enregistrés montrent d'une part que les vitesses d'écoulement v_1 et v_2 mesurées respectivement au rotor et au stator oscillent en opposition de phase, et d'autre part que la bande fluide fluctue. Pour étudier ces fluctuations, on représente les cisaillements locaux $\dot{\gamma}(x,t)$ obtenus par dérivation des profils de vitesse en dégradé de gris en fonction de la position dans l'entrefer x et du temps de la mesure t . Un tel diagramme spatio-temporel est représenté sur la figure (4), et met en évidence des oscillations périodiques de la bande fluide. Ces oscillations sont de plus synchronisées avec les fluctuations des vitesses aux parois, comme le montre la courbe en trait plein représentant la vitesse d'écoulement au rotor v_1 normalisée par la vitesse du rotor v_0 . Il existe donc un couplage entre la dynamique de l'écoulement en volume et le glissement. Cependant la période des oscillations étant un multiple de la période de rotation du rotor, une inhomogénéité spatiale de l'écoulement en θ pourrait être à l'origine de la dynamique observée.

3.3 Loin de la contrainte seuil

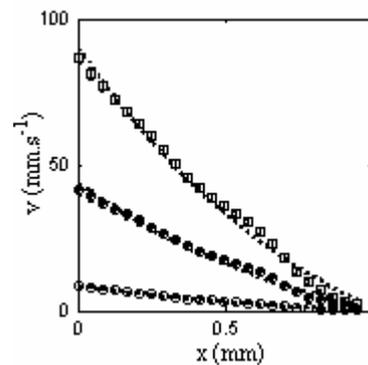


Figure (5) : Profils de vitesse moyens enregistrés après des sauts de cisaillement de 0 à 10 (o), 50 (●) et 100 s^{-1} (□). Les lignes en pointillés sont les meilleurs ajustements obtenus pour un fluide à loi de puissance.

Pour des taux de cisaillement appliqués $> 2 \text{ s}^{-1}$, l'émulsion se met à couler de manière homogène instantanément et présente du glissement aux parois.

La figure (5) présente les profils de vitesse enregistrés après des sauts de cisaillement de 0 à 10, 50 et 100 s^{-1} . Ils sont caractérisés par une forte courbure liée au comportement rhéofluidifiant de l'émulsion. Le profil de vitesse théorique d'un fluide au comportement rhéologique décrit par une loi de puissance du type

$$\sigma = A \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

où $n = 0.07$ est parfaitement compatible avec nos données expérimentales. Toutefois la valeur du paramètre A permettant d'ajuster chaque profil varie en fonction du taux de cisaillement appliqué. Une telle évolution pourrait être liée à des fluctuations de concentration en gouttelettes dans le volume de l'émulsion.

4. Etude du glissement aux parois

Afin de quantifier le glissement aux parois, on définit les vitesses de glissement respectivement au rotor et au stator par :

$$v_{s1} = v_0 - v_1 \quad (6)$$

$$v_{s2} = v_2 \quad (7)$$

où v_0 est la vitesse du rotor.

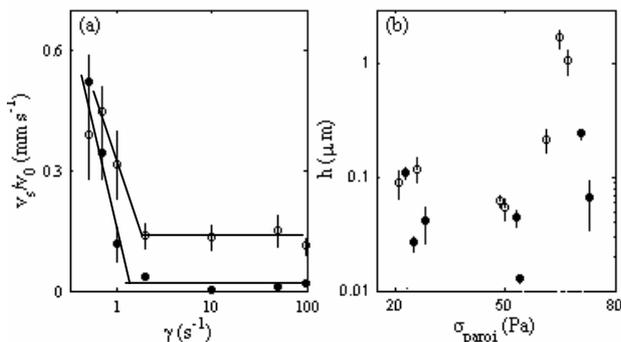


Figure (6) (a) Evolution des vitesses de glissement au rotor (o) et au stator (●) relatives avec le taux de cisaillement appliqué. (b) Epaisseur des couches de glissement h au rotor (o) et au stator (●) en fonction de la contrainte à la paroi considérée. Les lignes sont des guides pour les yeux.

La figure (6) présente l'évolution des vitesses de glissement normalisées v_{s1}/v_0 et v_{s2}/v_0 avec le taux de cisaillement appliqué par le rhéomètre. Il apparaît que les vitesses de glissement relatives aux deux parois diminuent à mesure que le taux de cisaillement appliqué augmente jusqu'à disparaître au stator et atteindre 10% de la vitesse du rotor au rotor. Une telle dissymétrie peut être expliquée par une migration d'eau vers le rotor engendrée par

centrifugation, la densité de l'eau étant inférieure à celle de l'huile ($\rho_{\text{DC705}} = 1.15 \text{ g/cm}^3$).

On peut expliquer l'origine du glissement par l'existence d'une fine couche lubrifiante de phase continue près des parois. En considérant que cette couche lubrifiante est constituée uniquement d'eau on détermine son épaisseur h en appliquant la relation :

$$h = \eta_{\text{eau}} v_{si} / \sigma_i \quad (8)$$

où $i=1,2$ désigne respectivement les valeurs au rotor et au stator. La figure (8) montre que l'épaisseur de la couche lubrifiante au rotor passe de 50 nm à $2 \mu\text{m}$ à mesure que la contrainte au rotor augmente. Ainsi l'augmentation de la contrainte appliquée au fluide accentue fortement la migration de l'eau vers le rotor ce qui semble confirmer que ce phénomène est gouverné par la différence entre les densités de l'eau et de l'huile.

5. Conclusion

Le dispositif de vélocimétrie ultrasonore permet de décrire précisément la mise en écoulement de notre émulsion après un saut de cisaillement. Si la coexistence entre une phase gelée et une phase fluide est observée au début des expériences menées au voisinage de la contrainte seuil, cet état s'avère être transitoire dans l'émulsion étudiée. Aux temps longs, lorsqu'on se rapproche de l'équilibre, toute coexistence disparaît pour laisser place à un écoulement homogène. Cette étude met également en évidence la présence de glissement, expliquée par la formation de couches de lubrification peu visqueuses aux parois. Ces films peuvent absorber la totalité du cisaillement si ce dernier est suffisamment faible : dans ce cas, l'émulsion n'est pas cisailée en volume. Aux cisaillements plus élevés, l'émulsion coule et glisse aux parois. L'augmentation importante de l'épaisseur des couches de lubrification au rotor avec le cisaillement imposé est une signature de la migration d'eau vers le mobile, l'huile utilisée dans la formulation de l'émulsion étant plus dense que l'eau. Enfin, la courbure des profils enregistrés est bien ajustée par une loi de puissance mais les paramètres de l'ajustement évoluent avec le cisaillement appliqué. Une variation de la concentration en gouttelettes dans l'émulsion avec le cisaillement pourrait être à l'origine de l'évolution de la loi rhéologique locale.

[1] T.G. Mason, J. Bibette et D.A. Weitz, *J. Colloid Interface Sci*, 179, 439 (1996)

[2] P. Coussot, J.S. Raynaud, F. Bertrand, P. Moucheront, J.P. Guilbaud, H.T. Huynh, S. Jarny et D. Lesueur, *Phys. Rev. Lett*, 88, 21 (2002)

[3] D.J. Durian, *Phys. Rev. E*, 55, 2 (1997)

[4] H. M. Princen, *J. Colloid Interface Sci.*, 105, 150 (1985)

[5] J.B. Salmon, L.Bécu, S.Manneville et A.Colin, *Eur. Phys. J.E.*, 10, 209-221 (2003)

[6] S. Manneville, L. Bécu et A. Colin, to be published in *Eur. Phys. J. AP*, DOI: 10.1051/epjap:2004165.

Non-monotonic flow of surfactant solutions in strain and stress driven flow

Vishweshwara Herle, Peter Fischer and Erich J. Windhab

Laboratory of Food Process Engineering, Institute of Food Science and Nutrition, 8092, ETH Zurich, Switzerland

Abstract : The flow properties of semi-dilute surfactant solutions in strain- and stress-driven shear flow are presented and discussed. We focus on a specific solution, which shows, in contrast to other semi-dilute systems, a pronounced shear-thickening behaviour that is coupled with a transient non-monotonic flow. Oscillation of the free rheological parameter as well as the formation of shear-bands is observed in this flow regime. In particular, influence of the length scale of the gap on the transient shear induced structure is studied. An attempt is made to correlate the developed ring like structures to the macroscopically observed flow curve using optical images of the sheared solution and by rheo-small angle light scattering measurements.

Keywords : Non-monotonic flow, wormlike micelles, shear-thickening, rheo-small angle light scattering and shear bands.

1. Introduction

Under certain conditions surfactant molecules in aqueous media can form long rod-shaped aggregates or flexible wormlike micelles. In the linear flow regime the solution can be explained as a simple Maxwell fluid, however, the rheological response is of a complex manner in the non-linear regime. For the latter case, a huge body of very different flow response is observed and discussed in literature over the last few years [1-5]. In general, it is observed that high shear rates disturb the equilibrium structure and kinetics of the surfactant aggregates and, as a consequence, new shear-induced phases and structures are developed during shearing. Depending on the concentration regime of the surfactant solved in aqueous solution (dilute or semi-dilute), the systems may exhibit a shear-thinning or shear-thickening behaviour [6-8, 3]. A prominent example is cetylpyridinium chloride and sodium salicylate (CPyCl/NaSal) that normally exhibit shear-thinning behaviour. But an equimolar mixture of this surfactant and counterion in the concentration regime from 30 to 80 mM/L shows, first shear-thinning and then a pronounced shear-thickening properties with the formation of shear bands [5, 9-10]. When investigated rheologically, rheo-optically and by the naked eye, one observes that this solution exhibits complicated flow-induced phase transitions from an isotropic micellar structure to an inhomogeneous transient structure [9-10].

In the present study, the equimolar surfactant-counterion solution of cetylpyridinium chloride and sodium salicylate was investigated in a transparent parallel-plate geometry using strain and stress controlled rheometers. The influence of the gap size on the rheological response function and on the formation of shear bands was discussed with the

help of optical imaging and rheo-small angle light scattering (SALS) measurements.

2. Experimental

Solution of 40 mM/l cetylpyridinium chloride (CPyCl) and sodium salicylate (NaSal) were prepared in MilliQ water with the ratio of salt to surfactant as one. The rheological experiments reported in this contribution were performed using the Rheometric Scientific DSR and ARES rheometers equipped with parallel-plate geometry of 40 mm diameter. A fluid bath was used to maintain the temperature at 20 ± 0.5 °C. While DSR was used for stress controlled measurements, ARES was used for strain controlled measurements. SALS images were taken in DSR with the transparent parallel-plate geometry. A 5 mW He-Ne laser light of wavelength 632.8 nm was transmitted through the parallel-plate in the velocity gradient direction, which probed the structure in the flow-vorticity plane. The scattering images formed on the opaque screen below the sample were captured using a Sony CCD camera (DFW-V 500, Japan). A small aperture in the screen allowed the transmitted light to pass through. The maximum angle of the scattered light was about 10° with the accessible scattering vectors q from 0.17 – $1.14 \mu\text{m}^{-1}$. In all the rheo-SALS experiments reported here, the scattering volume was located approximately 3.5 mm from the outer edge of the transparent parallel-plate geometry. Sector averages over 15° were calculated in the flow and vorticity directions to analyze the 2D scattering patterns. Optical images of the sheared solution were separately recorded using a CCD camera fixed below the bottom plate.

3. Results

The flow curves of the investigated fluid in both strain and stress-controlled experiments are shown in Fig. 1.

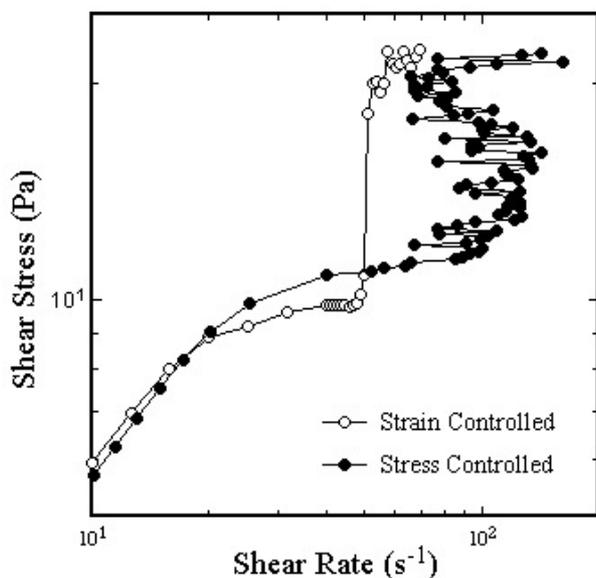


Figure 1. Flow curves for an equimolar (40 mM/L) CPyCl-NaSal solution in stress- and strain-controlled experiments at 20 °C

These data were accomplished using parallel-plate geometry of gap 1 mm at 20 °C. At low shear rates the material shows Newtonian and then shear-thinning behaviour but as soon as the shear stress (shear rate) reaches a critical value, the solution enters in to a shear-thickening regime with the formation of clear and turbid ring like patterns or shear bands. The solution also displays different kind of macroscopic flow behaviour when investigated in strain- or stress-driven experiments. Above the critical shear stress (shear rate), where the shear bands are formed, the measured free variable such as shear and normal stress (strain-controlled experiment) or shear rate (stress-controlled experiment) oscillates drastically.

A transient signal of the shear rate in case of stress-controlled experiments is shown in Fig. 2 for a shear stress of 18 Pa. This kind of unsteady signal is observed from a shear stress of 12 Pa onwards and is because of the shear-induced structures built up in the sample, which changes the shear viscosity in a periodic manner. In the shear-thinning regime however, the signal is constant as a function of time. Similar transient behaviour was also observed in strain-controlled experiments [9].

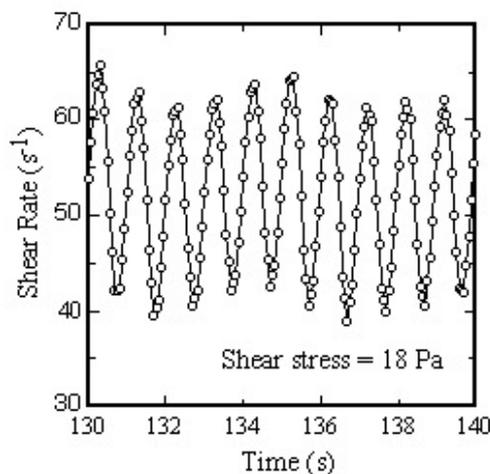


Figure 2. Transient behaviour of the shear rate in stress-controlled rheometer (DSR) at a shear stress of 18 Pa

To further investigate the shear banding flow, optical and SALS images of the solution in question were taken in stress-controlled (DSR) rheometer at different stress levels as shown in Fig. 3. Left side of each optical image corresponds to the outer edge of the parallel-plate geometry (1 mm gap); black areas correspond to clear sample and the bright areas to the turbid bands.

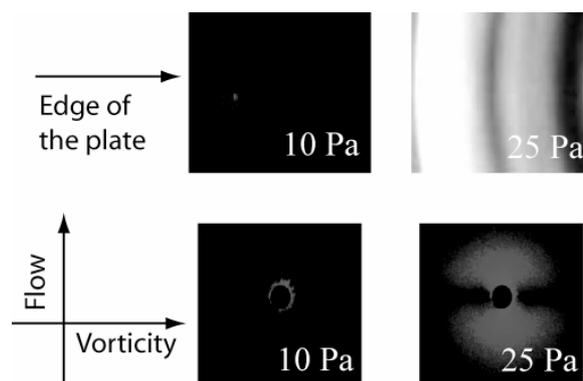


Figure 3. Optical images (top) and SALS patterns (bottom) of the surfactant solution (gap = 1 mm)

The sample is clear in the linear flow regime (10 Pa). As the flow enters the non-linear regime, first the solution becomes homogeneously turbid while in the following shear-thickening regime shear-bands are developed with alternating turbid and clear ring-like patterns (25 Pa). We also observed that each ring fluctuated between turbid and clear state. The corresponding SALS patterns show butterfly like scattering patterns in the shear-thickening regime and no significant scattering in the shear-thinning regime. This butterfly like scattering pattern is similar to the scattering pattern found in entangled polymer solutions or in viscoelastic surfactant solutions [11].

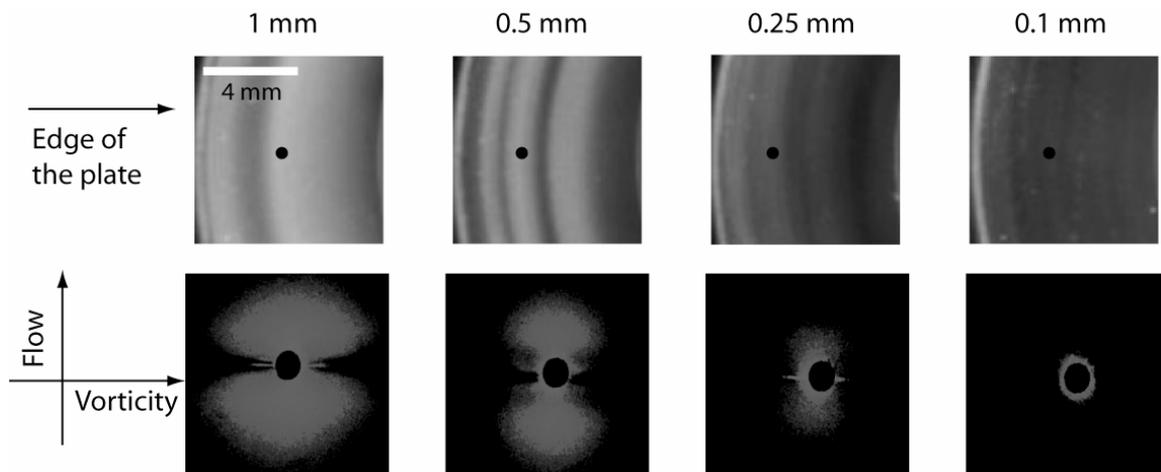


Figure 4. The optical images and the corresponding 2D flow SALS patterns of the solution at different gap distances. (The black dot on the optical images indicates the location of the scattering volume; $\tau = 20$ Pa)

Further, we investigated the gap dependency of these shear bands in the parallel plate geometry. Experiments were performed with four different gap sizes, 1.0 mm, 0.50 mm, 0.25 mm and 0.10 mm in the stress controlled rheometer. We observed that for all the gap distances studied here, once the critical shear stress is reached, turbid bands start to develop at the outer edge of the parallel-plate and then spread inward while the sample is being sheared at a constant stress. Fig. 4 shows the development of shear bands and the corresponding two-dimensional SALS patterns at different gap distances for a shear stress of 20 Pa. It is clear from the optical images that decreasing the gap distance result in more number of less intense turbid bands. For very small gaps like that of 0.1 mm, the solution shows multiple bands of very weak intensity only at the outer edges of the parallel-plate geometry.

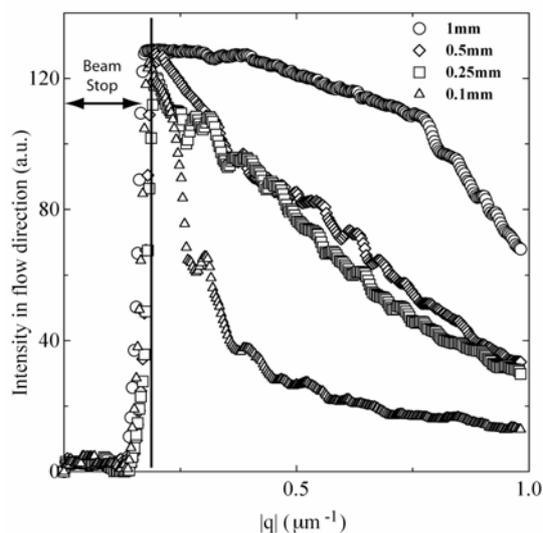


Figure 5. Sector-averaged (15°) scattering intensity I along the flow direction extracted from the 2D SALS scattering patterns for different gap distances

Corresponding SALS patterns show “butterfly” like scattering profiles with significant large angle scattering at higher gap distances. But as the gap distance was reduced the width of the butterfly wings shrunk and for very small gaps like 0.10 mm one could hardly observe any scattering. To analyze the scattering patterns quantitatively, 15° sector averages of the intensity in the flow direction were calculated from the 2D patterns and plotted as shown in Fig. 5. Here one can clearly observe that decreasing the gap decreased the higher angle scattering in the SALS patterns.

4. Discussion

From the optical and SALS images (Fig. 3) it is clear that the worm-like micelles build up large ring like aggregates. The aggregation of the worm-like micelles and the oscillation of the free parameter can be explained assuming that one of the bands, e.g. the turbid one, has a significant higher viscosity than the clear solution. Under constant stress or strain conditions, the two-fold value of the free parameter is now determined by the width, number and the intensity of the generated turbid or clear bands. We observed that, for a gap size of 1 mm, at a constant stress in shear banding regime, the shear bands fluctuate from clear to turbid ring like patterns with a frequency of 1 s. This causes the shear rate to oscillate (Fig. 2) as the viscosity of the sample is being periodically altered. Lowering the gap size from 1 mm to 0.1 mm leads to the formation of more number of less intense turbid bands. We assume that the sample confined in the small gaps will generate low stresses resulting in a shift of the flow curve towards higher shear rates and a later onset of shear-thickening (not shown here). More detailed experiments are under way in this regard. Comparison of the SALS and optical images of the sample at different gap distances

suggest that the intense dark bands are due to concentration-fluctuations and as the gap decreases these fluctuations are suppressed may due to geometrical restrictions.

5. Conclusions

In summary, we reported on the observation that viscoelastic surfactant solutions exhibit a transient band formation in simple shear flow, which significantly influences the rheological response function depending on the length scale of the geometry. Due to the geometrical restriction of the flow field, different aggregation forms can evolve and the noteworthy point in our experiments is that not only the shear stress (or shear rate) but also the gap distance triggers the formation of shear-induced structures.

6. References

1. Spenley, N. A., Cates, M. E. and McLeish T. C. B. Nonlinear Rheology of Wormlike Micelles. *Phys. Rev. Lett.* 71(6), 939-942 (1993).
2. Schmitt, V., Marques, C. M. and Lequeux, F. Shear-Induced Phase-Separation of Complex Fluids-the Role of Flow-Concentration Coupling. *Phys. Rev. E*, 52(4), 4009-4015 (1995).
3. Grand, C., Arrault, J. and Cates, M. E. Slow transients and metastability in wormlike micelle rheology. *J. Phys. II France*, 7(8), 1071-1086 (1997).
4. Berret, J. F. Transient rheology of wormlike micelles. *Langmuir*, 13(8), 2227-2234 (1997).
5. Fischer P., Wheeler E.K. and Fuller, G.G. Shear-banding structure oriented in the vorticity direction observed for equimolar micellar solution. *Rheologica Acta*, 41, 35-44 (2002).
6. Hu, Y. T., Boltenhagen, P., and Pine, D. J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. I. Direct visualization of transient behavior and phase transitions. *J. Rheol.*, 42(5), 1185-1208 (1998).
7. Hu, Y. T., Boltenhagen, P., Matthys, E., and Pine, D. J. Shear thickening in low-concentration solutions of wormlike micelles. II. Slip, fracture, and stability of the shear-induced phase. *J. Rheol.*, 42(5), 1209-1226 (1998).
8. Rehage, H. and Hoffmann, H. Viscoelastic Surfactant Solutions - Model Systems for Rheological Research. *Mol. Phys.*, 74(5), 933-973 (1991).
9. Fischer, P. Time dependent flow in equimolar micellar solutions: transient behaviour of the shear stress and first normal stress difference in shear induced structures coupled with flow instabilities. *Rheologica Acta.*, 39, 234-240 (2000).
10. Wheeler, E. K., Fischer, P., and Fuller, G. G. Time-periodic flow induced structures and instabilities in a viscoelastic surfactant solution. *J. Non-Newton Fluid Mech.*, 75(2-3), 193-208 (1998).
11. Kadoma, I. A. and van Egmond, J. W. "Tuliplike" scattering patterns in wormlike micelles under shear flow. *Phys. Rev. Lett.*, 76(23), 4432-4435 (1996).

Structuration de suspensions gélifiées en écoulement dans un élargissement tridimensionnel

Laurent Jossic and Albert Magnin

Laboratoire de Rhéologie Domaine Universitaire, B.P. 53 38041 Grenoble CEDEX 9.
Université Joseph Fourier Grenoble 1 Institut National Polytechnique de Grenoble CNRS UMR 5520

Résumé : Cette étude concerne l'écoulement d'une suspension gélifiée de sphères dans un élargissement brusque tridimensionnel. Les sphères sont de gros objets et le rapport des diamètres dans la conduite amont est de 4. Des suspensions modèles fortement stabilisées ont été élaborées. L'IRMN a permis d'obtenir des images de la répartition spatiale des sphères dans le volume de la suspension et de mettre en évidence les structures formées par l'écoulement dans l'élargissement en fonction de la plasticité et des effets d'inertie. Différents régimes ont été identifiés.

Abstract : This study looks at the flow of a gelled suspension of spheres in a sudden 3D expansion. The spheres are large objects, and the ratio of pipe diameter to sphere diameter in the upstream pipe is 4 to 1. Highly stabilised model suspensions were prepared. NMRI was used to obtain images of the spatial distribution of the spheres in the bulk of the suspension. It was thus possible to reveal the structures formed by flow in the expansion as a function of plasticity and, inertia. Various regimes were identified.

Mots-clés : Gels, Suspensions, Viscoplasticité, IRMN.

1. Introduction

L'utilisation de suspensions modèles de formulations maîtrisées, combinée à la mise en œuvre des techniques d'observation modernes, telle que l'Imagerie par Résonance Magnétique Nucléaire, permet de faire progresser dans le domaine de la mécanique des suspensions d'objets dans des fluides gélifiés. Jossic *et al* [1] ont mis en évidence la formation de structures lors de l'écoulement au travers d'un élargissement brusque et axisymétrique de suspensions dans un fluide gélifié. La RMN a permis d'obtenir des images de la répartition spatiale des sphères au sein de la suspension. L'influence du rapport des diamètres dans la conduite amont, de la fraction volumique ou encore la polydispersité a ainsi pu être évaluée, mais toujours dans le cas d'un régime laminaire. Les conditions d'écoulement dans la conduite amont influencent fortement la répartition de matière dans la conduite aval. En effet, pour une suspension même fortement gélifiée et donc stable en statique, les objets se concentrent dans des zones privilégiées de l'écoulement. Ce mécanisme de migration s'explique en partie par une très forte influence des parois de la conduite amont sur l'écoulement. De plus, ce phénomène engendre une ségrégation des sphères en suspension, en fonction de leur taille, Jossic et Magnin [2]. On se propose ici d'analyser les structures formées lors de l'écoulement dans un élargissement brusque tridimensionnel et de prendre en compte les effets d'inertie. La géométrie considérée donne lieu en fonction de l'inertie, de la plasticité et de la fraction volumique à des structures nouvelles. La plage du nombre de Reynolds

explorée s'étend de 10^{-2} à 100. Des suspensions diluées, $c_v=5\%$, et semi-diluées, $c_v=20\%$, ont été mises en œuvre. Il est important de préciser que dans cette étude, toutes les suspensions considérées sont stables en statique : il ne peut y avoir crémage des sphères sous le seul effet de la gravité. Néanmoins, sous certaines conditions d'écoulement, un crémage des sphères dans la conduite d'alimentation amont peut être observé. Ce phénomène engendre des structures particulières dans la conduite aval.

2. Approche théorique

Le comportement en cisaillement du fluide viscoplastique peut être modélisé par :

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n & \text{si } \tau > \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0 & \text{si } \tau \leq \tau_0 \end{cases} \quad (1)$$

avec τ_0 le seuil d'écoulement, K la consistance, n l'indice d'écoulement, $\dot{\gamma}$ le taux de déformation, et τ la contrainte de cisaillement.

Le nombre de Reynolds, et le nombre d'Oldroyd, rapport des effets du seuil d'écoulement aux effets visqueux, prennent les expressions ci-dessous.

$$Re = \frac{\rho d^n U^{2-n}}{K} ; Od = \frac{\tau_0}{K(U/d)^n} \quad (2, 3)$$

U désigne la vitesse débitante de la suspension dans la conduite amont, et d le diamètre de cette conduite. Le rapport des effets du seuil d'écoulement aux effets de gravité est représenté par :

$$Y = \frac{\tau_0}{gl\Delta\rho} \quad (4)$$

g désigne l'accélération de la pesanteur et $\Delta\rho$ la différence des masses volumiques du gel et des sphères. Dans cette étude, Y est très supérieur au critère de stabilité, de l'ordre de 7.10^{-2} , Chhabra [3] ; Jossic et Magnin [4]. Cette valeur correspond à la valeur minimum de Y au delà de laquelle une sphère isolée est maintenue en suspension. $\lambda=d/l$, le rapport du diamètre de la conduite amont au diamètre des sphères est constant et égal à 4. Jossic et Magnin [2] ont étudié l'influence de ce paramètre dans le cas d'un écoulement axi-symétrique.

3. Suspensions

La résine Carbopol 940, fabriquée par Goodrich, a été utilisée pour obtenir un gel aqueux transparent viscoplastique et non thixotrope, Magnin et Piau [5-6], avec des propriétés stables dans le temps. Le seuil d'écoulement a été finement caractérisé par rhéométrie rotative à vitesse imposée avec une cellule cône-plan, en éliminant les effets d'évaporation et de glissement, figure 1. Des gels de Carbopol, fabriqués à partir de mélanges eau-glucose, ont également été utilisés afin d'obtenir des suspensions modèles de seuil d'écoulement et de masse volumique ajustable.

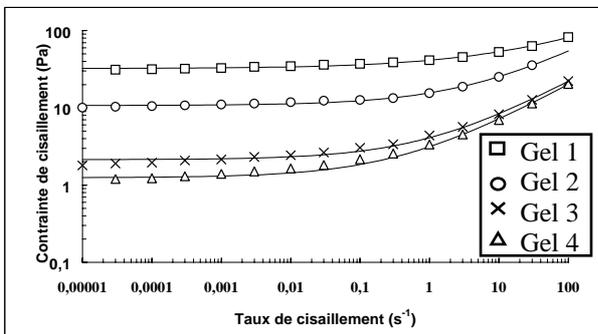


Fig. 1 : Courbes d'écoulement des gels mis en oeuvre. $T=23^{\circ}\text{C}$.

Les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley utilisé sont présentés dans le tableau 1.

	Carbo-pol c_m %	Glu-cose c_m %	τ_0 Pa	K Pa.s ⁿ	n	ρ Kg.m ⁻³
Gel 1	0.15	0	32.2	9.07	0.36	1000
Gel 2	0.20	30	10.7	4.86	0.48	1108
Gel 3	0.15	30	2.1	1.97	0.5	1106
Gel 4	0.135	30	1.25	1.89	0.5	1107

Tableau 1 : Composition et paramètres du modèle d'Herschel-Bulkley des gels. $T=23^{\circ}\text{C}$.

Les sphères utilisées sont en polystyrène, de masse volumique $\rho=1060 \text{ Kg.m}^{-3}$ et de diamètre $l=1\pm 0.05 \text{ mm}$.

Le mélange du gel et des sphères est directement réalisé dans le réservoir d'alimentation à l'aide d'un mélangeur ajusté aux dimensions du réservoir, et adapté aux fluides viscoplastiques. L'homogénéité du réservoir a été validée visuellement ainsi que par des observations IRMN.

4. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 2. La conduite amont, de diamètre interne $d=4 \text{ mm}$, est alimentée par le déplacement à vitesse imposée d'un piston constituant le réservoir d'alimentation. La conduite aval, a un diamètre intérieur $D=42 \text{ mm}$ et une hauteur de 50 mm

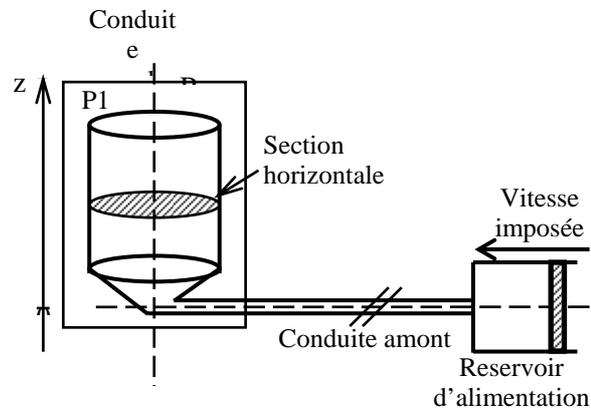


Fig. 2 : Configuration de l'écoulement et définition des plans de découpe de la conduite aval.

Les visualisations RMN ont été effectuées au Laboratoire de RMN de CPE Lyon. Les images du plan médian ont une résolution de $468 \text{ }\mu\text{m}$, et les sections horizontales une résolution de $180 \text{ }\mu\text{m}$. Les gels utilisés étant très fortement aqueux, le rapport signal sur bruit est très élevé et les sphères en polystyrène donnent un bon contraste.

5. Hydrodynamique des écoulements

Des écoulements ont été filmés, pour une suspension donnée, à différents débits. A $c_v=5\%$, les sphères ont pu servir de traceur. En suivant leur trajectoire, on peut reconstituer globalement les lignes de courant. Trois types d'écoulement ont ainsi été mis en évidence. Ces observations ont permis de donner une représentation schématique des lignes de courant, figure 3. Ces schémas aident à la compréhension de la répartition de matière. L'apparition d'un régime tourbillonnaire a ainsi été mise en évidence. Ce régime est favorisé par la géométrie tridimensionnelle, mais son apparition est gouvernée par la compétition entre les effets inertiels et plastiques. Jay et al. [7] mettent en évidence cette compétition entre Re et Od .

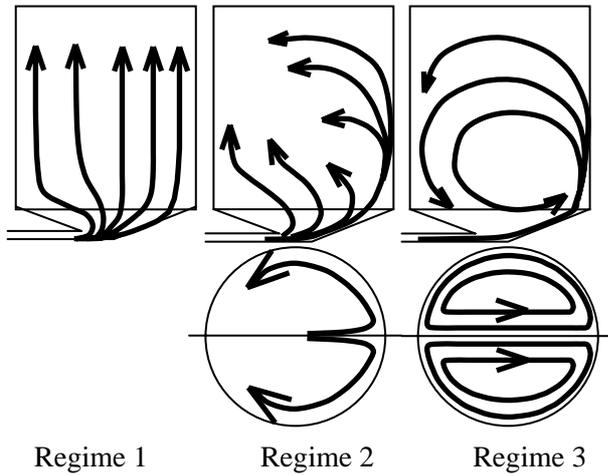


Fig. 3 : Schématisation des écoulements engendrés dans la conduite aval.

Régime 1 : Écoulements sans inertie ou faiblement inertiels

Pour les écoulements à faibles nombres de Reynolds, les lignes de courant deviennent très rapidement verticales dans la conduite aval. Ce type d'écoulement engendre des répartitions de matière inhomogènes dans la conduite aval dépendantes des conditions initiales dans la conduite amont.

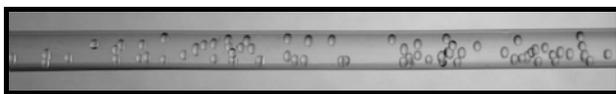
Régime 2 : Écoulements inertiels

Pour des effets d'inertie plus importants, un début de tourbillon apparaît, mais l'inertie n'est pas encore suffisante pour que ce tourbillon se développe complètement, il est rapidement amorti. Ce type d'écoulement engendre des zones fortement concentrées et localisées.

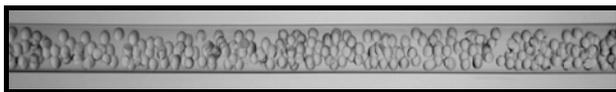
Régime 3 : Écoulements inertiels tourbillonnaires

Lorsque les effets d'inertie sont encore plus élevés, la structure de l'écoulement est globalement celle d'un tourbillon pouvant occuper toute la partie inférieure de la conduite aval. Ce type d'écoulement engendre des répartitions homogènes de la matière solide dans la conduite aval.

6. Conditions initiales



a) $c_v=5\%$ $Y=2.7$, $Od=0.1$, $Re=2.2$.



b) $c_v=20\%$ $Y=2.7$, $Od=0.1$, $Re=2.2$.



c) $c_v=5\%$, $Y=1.2$, $Od=0.9$, $Re=0.2$.

Figure 4 : Répartition des sphères dans la conduite amont pour $c_v=5\%$ et $c_v=20\%$.

La figure 4 montre des répartitions typiques dans la conduite d'alimentation amont. Bien que de fortes inhomogénéités aient été mises en évidence dans la conduite aval, dans quatre des cinq cas, la répartition était homogène dans la conduite amont, figure 4-a et 4-b. Un cas de crémage, figure 4-c, a été mis en évidence. Les sphères ont migré vers le haut de la conduite durant leur transport induisant des répartitions de matière particulières en aval.

7. Écoulement sans inertie

Les figures 5 et 6 correspondent au cas d'une suspension très fortement gélifiée, $Y=23$ avec $Re=8.10^{-3}$ et $Od=1.7$, régime d'écoulement 1, figure 3. La gravité joue un rôle négligeable par rapport à la contrainte seuil.

7.1 Suspension diluée $c_v=5\%$

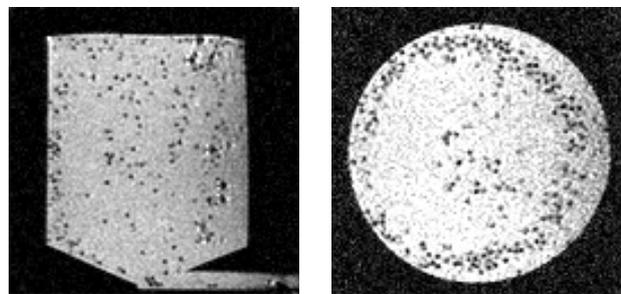


Figure 5 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=5\%$, $Y=23$, $Od=1.7$, $Re=8.10^{-3}$.

L'image de P1 montre que du côté gauche, les sphères sont au contact de la paroi. Le volume central reste très faiblement concentré. Au voisinage de la surface libre, la répartition des sphères est homogène. La section horizontale montre que les sphères forment une couronne dont le diamètre peut être prédit par le modèle de Jossic *et al* [1], en axisymétrique.

7.2 Suspension semi-diluée $c_v=20\%$

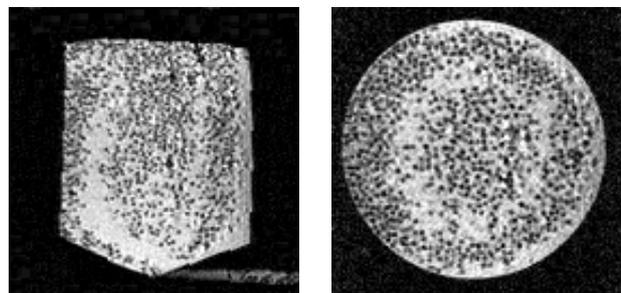


Figure 6 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=20\%$, $Y=23$, $Od=1.7$, $Re=8.10^{-3}$.

Les sphères ont principalement migré vers les parois de la conduite aval et la zone centrale. Ces deux régions sont séparées par une zone de plus faible concentration. Dans la section horizontale, les sphères sont réparties sous la forme d'une couronne. Compte tenu de la fraction volumique élevée, la zone centrale de la couronne, plus faiblement

concentrée, apparaît moins clairement que précédemment. De même que pour $c_v=5\%$, on retrouve le diamètre obtenu pour un écoulement axisymétrique, Jossic *et al* [1]. La structure est globalement la même qu'à 5%.

8. Ecoulement faiblement inertiel avec condition initiale inhomogène dans la conduite amont

Les figures 7 et 8 correspondent au cas $Od=0.9$, $Re=0.2$ et $Y=1.2$, régime 1, figure 3. La suspension est fortement inhomogène à l'entrée de la conduite aval, suite à un crémage des sphères au cours de leur écoulement dans la conduite amont, figure 4-c.

8.1 Suspension diluée $c_v=5\%$

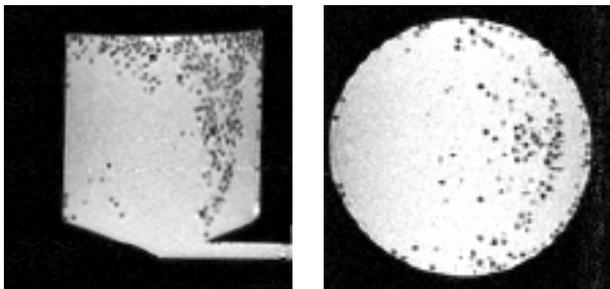


Figure 7 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=5\%$, $Y=1.2$, $Od=0.9$, $Re=0.2$. Ces images sont associées à un crémage dans la conduite amont.

Compte tenu de leur répartition dans la conduite, lorsqu'elles arrivent dans l'élargissement brusque, les sphères sont convectées suivant la vertical pour former un agrégat très compact. A l'entrée du cône, l'épaisseur de l'agrégat n'est que de l'ordre de quelques sphères alors qu'au niveau de la surface libre, il occupe la moitié de la surface.

8.2 Suspension semi-diluée $c_v=20\%$

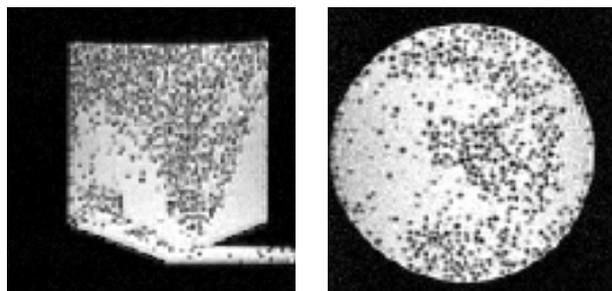


Figure 8 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=20\%$, $Y=1.2$, $Od=0.9$, $Re=0.2$. Ces images sont associées à un crémage dans la conduite amont.

L'augmentation de la concentration volumique tend à atténuer la structure décrite précédemment mais de fortes inhomogénéités persistent. La partie supérieure de la conduite aval semble être relativement homogène, mais la base présente elle au contraire de très fortes inhomogénéités. La concentration volumique semble croître entre

l'entrée de la conduite aval et la surface libre. De même que dans le cas de l'écoulement sans inertie, on note l'apparition de couronnes pour les sections situées dans la partie inférieure de la conduite aval. Le diamètre de ces couronnes croît avec la cote.

9. Ecoulement inertiel

Les effets d'inertie deviennent importants avec $Re=17.6$ et $Od=5.10^{-2}$, $Y=2.7$, régime 2, figure 3. Dans ces conditions, figure 9 et 10, la naissance d'une recirculation a été mise en évidence.

9.1 Suspension diluée $c_v=5\%$

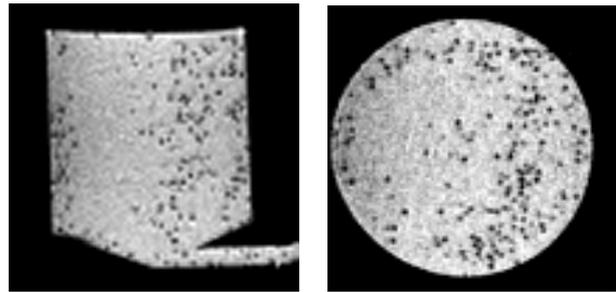


Figure 9 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=5\%$, $Y=2.7$, $Od=5.10^{-2}$, $Re=17.6$.

La répartition de matière n'est pas homogène, figure 11. Dans P1, il existe des régions privilégiées où les sphères ont migré. Il en résulte une concentration de plus en plus élevée du côté droit. Le mécanisme de formation de ces couronnes repose principalement sur les effets d'inertie et le début de recirculation qui en résulte. Ce mécanisme est différent de celui mis en jeu dans les écoulements précédents.

9.2 Suspension semi-diluée $c_v=20\%$

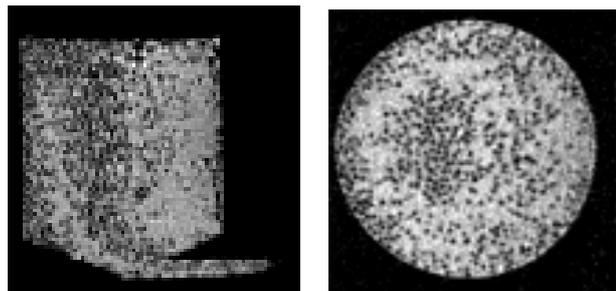


Figure 10 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=20\%$, $Y=2.7$, $Od=5.10^{-2}$, $Re=17.6$.

Lorsque $c_v=20\%$, figure 10, l'opacité de la suspension ne permet pas de déterminer si une recirculation a été engendrée lors de l'écoulement. Mais, compte tenu de l'augmentation de viscosité de la suspension résultant de l'augmentation de c_v , on peut supposer que si elle existe, la recirculation est moins marquée. Dans P1, les sphères ont majoritairement migré suivant un axe vertical, à leur entrée dans la conduite aval. La répartition de matière dans la section peut encore être globalement représentée sous forme d'une couronne. Compte tenu du fort encombrement de l'espace, les frontières

entre zones fortement concentrées et zones moins concentrées sont beaucoup plus diffuses que précédemment.

10. Ecoulement inertiel tourbillonnaire

Dans ce cas, figures 11 et 12, les effets d'inertie sont prépondérants. La suspension est toujours caractérisée par $Y=2.7$, mais $Re=110$ et $Od=3.10^{-2}$ ce qui correspond à une recirculation dans tout le volume de la conduite aval, figure 3.

10.1 Suspension diluée $c_v=5\%$

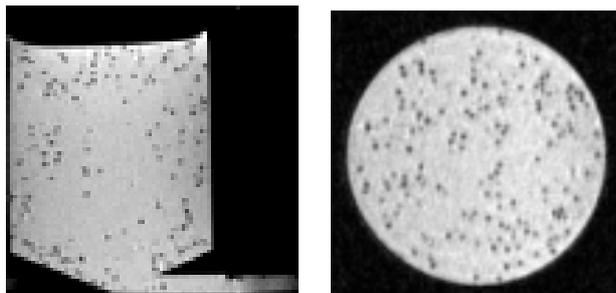


Figure 11 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=5\%$, $Y=2.7$, $Od=3.10^{-2}$, $Re=110$.

La concentration volumique dans P1 est faible devant la concentration volumique initiale de la suspension. Bien que les recirculations aient tendance à homogénéiser la suspension, les sphères ne sont pas réparties de façon homogène dans l'ensemble de la conduite aval.

10.2 Suspension semi-diluée $c_v=20\%$

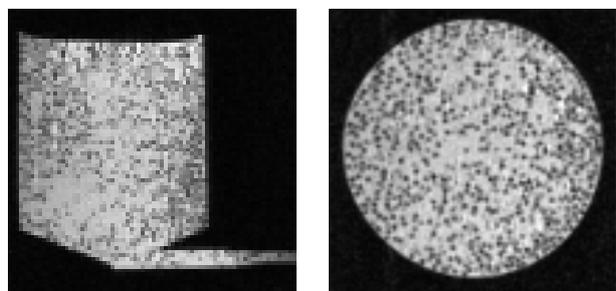


Figure 12 : Répartition des sphères dans la conduite aval $c_v=20\%$, $Y=2.7$, $Od=3.10^{-2}$, $Re=110$.

La répartition de matière est similaire au cas 5%, figure 11, mais de manière moins marquée, en raison du fort encombrement de l'espace. La répartition des sphères est globalement homogène. L'inertie a tendance à homogénéiser la suspension et à ne pas créer de structure particulière.

11. Conclusions

Différentes répartitions de matière ont été identifiées lors du remplissage d'un réservoir tridimensionnel par une suspension gélifiée d'objets sphériques. Au repos, les suspensions sont fortement stabilisées. Les écoulements créent des répartitions de matière particulières. Elles sont conditionnées par la

géométrie tridimensionnelle, l'intensité des effets plastiques et inertiels et par les conditions limites dans la conduite amont. Dans le cas de conditions initiales homogènes, le régime d'écoulement sans inertie ou faiblement inertiel aboutit à des répartitions inhomogènes structurées, caractérisées par la formation de couronnes dans les plans perpendiculaires à l'axe de l'écoulement. Dans le cas de conditions initiales caractérisées par un crémage dans la conduite amont, on observe une répartition de matière fortement inhomogène mais non structurée dans la conduite aval. L'augmentation de l'inertie induit le début d'une recirculation dans la conduite aval provoquant une répartition de matière différente, là encore fortement inhomogène et non structurée. Lorsque l'inertie est suffisante, et qu'un régime tourbillonnaire marqué existe, la répartition de matière dans la conduite aval tend à devenir homogène. Lorsque la concentration volumique est suffisamment élevée, les recirculations tendent à homogénéiser la répartition de matière dans la conduite aval. L'homogénéité ne peut donc être obtenue que sous certaines conditions. Cette étude a donc permis de mettre en évidence des observations intéressantes du point de vue fondamental sur la mécanique des suspensions en milieu viscoplastique ainsi que du point de vue des applications industrielles.

12. Références

- [1] L. Jossic, A. Briguet and A. Magnin, *Segregation under flow of objects suspended in a yield stress fluid and NMR imaging visualisation*, Chem. Eng. Sci., 57, pp 409-418, 2001.
- [2] L. Jossic and A. Magnin, *Structuring under flow of suspensions in a gel*, AIChE Journal, in press, 2004.
- [3] R. P. Chhabra, *Bubbles, drops and particles in non-newtonian fluids*, CRC Press, 1993.
- [4] L. Jossic and A. Magnin, *Drag and stability of objects in a yield stress fluid*, AIChE Journal, 47 (12), pp 2666-2672, 2001.
- [5] A. Magnin and J.-M. Piau, *Shear rheometry of fluids with a yield stress*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 23, pp 91-106, 1987.
- [6] A. Magnin and J.-M. Piau, *Cone and plate rheometry of yield stress fluids. Study of an aqueous gel*, J. Non-Newtonian Fluid Mech., 36, pp 85-108, 1990.
- [7] P. Jay, A. Magnin and J.-M. Piau, *Viscoplastic flow through a sudden expansion*, AIChE Journal, Vol. 47 (10), pp. 2155-2166, 2001.

Coextrusion de polymères compatibles : Approche mécanique et énergétique du phénomène d'instabilité interfaciale

François ROUSSET, Patrick BOURGIN[‡] et Liviu-Iulian PALADE

*Laboratoire de Recherche Pluridisciplinaire en Plasturgie (ERT n°10)
Site de Plasturgie de l'INSA de Lyon, BP 807 - 01108 Oyonnax Cedex France*

Résumé : Cet article traite de la stabilité des écoulements plans de coextrusion de polymères compatibles. De tels écoulements sont connus pour présenter une faible sensibilité aux perturbations. Cette stabilité est expliquée en considérant entre deux couches compatibles une interphase d'épaisseur non nulle (correspondant à une zone d'interdiffusion) au lieu d'une interface purement géométrique. On montre dans un premier temps que la prise en compte de cette couche intermédiaire ne modifie pas fondamentalement les conditions de stabilité de l'écoulement. Nous proposons dans un second temps une approche énergétique du problème. Un taux modifié de croissance de l'onde est alors déterminé en prenant en compte l'énergie dissipée par l'interdiffusion. Cette approche énergétique nous permet d'expliquer l'augmentation de la taille du domaine stable dans le cas de polymères compatibles.

Abstract : This paper deals with the stability of plane coextrusion flows of compatible polymers. It is shown that the low response to disturbance of such a flow can be predicted by considering an interphase of non-zero thickness (corresponding to an interdiffusion zone) instead of a purely geometrical interface between the two layers. As a first step we try to explain the low disturbance growth rate of compatible systems by the sole presence of this intermediate layer. However, this approach fails to explain the modification of the flow stability map. As a second step, we formulate an energy type approach of the problem. A modified growth rate is then determined by taking into account the energy dissipated by the interdiffusion process. This second approach enables us to explain the increase of the stable domain size in the case of compatible polymer systems.

Mots-clés : coextrusion, instabilité interfaciale, polymères compatibles, interdiffusion, dissipation d'énergie.

1. Introduction

La coextrusion est un procédé qui consiste à extruder dans une même filière (qui peut être plane ou axisymétrique), plusieurs fluides simultanément, chacun provenant d'extrudeuses différentes. Les écoulements de coextrusion peuvent donner lieu à des défauts spécifiques dus à leur nature multiphasique. La présente étude traite d'un type de défaut appelé instabilité interfaciale⁽¹⁾ se caractérisant par une irrégularité de l'interface. Ce défaut résulte du développement d'ondes interfaciales dans la filière qui, en se figeant lors du refroidissement du matériau, engendrent des rugosités entre les couches présentant un aspect régulier ou aléatoire. Le défaut d'instabilité interfaciale en coextrusion est considéré d'un point de vue mécanique comme un problème d'instabilité hydrodynamique dans un écoulement stratifié. Yih [2] fut le premier à étudier la stabilité de l'écoulement de Poiseuille de deux fluides newtoniens soumis à de très longues ondes. En utilisant une analyse de stabilité linéaire, il a montré que la simple stratification de viscosité pouvait

provoquer l'instabilité de l'écoulement et ce, même pour de très faibles nombres de Reynolds. De nombreux auteurs ont étendu cette analyse à d'autres situations. Il est à noter que toutes les études théoriques dont nous avons connaissance font intervenir des fluides immiscibles.

En comparaison du grand nombre d'études théoriques, peu d'études expérimentales ont été menées. D'importants travaux ont été menés par Wilson et Khomami [3-5]. Leur montage expérimental fait intervenir un système permettant d'introduire dans l'écoulement de coextrusion des perturbations régulières d'amplitude et de fréquence réglables. Ces auteurs ont tout d'abord étudié des écoulements de polymères immiscibles. Ils ont constaté que les taux de croissance des ondes théoriques étaient en bon accord avec leurs résultats expérimentaux. Ils ont ensuite étudié l'écoulement d'un système de polymères compatibles, i.e. dont les chaînes peuvent interdiffuser à travers l'interface. Dans ce cas, les taux de croissance observés se sont révélés plus faibles à la fois que les résultats théoriques et que ceux obtenus expérimentalement pour des systèmes incompatibles (toutes variables égales par ailleurs). Pour expliquer ce fait, les auteurs proposent deux mécanismes qui ne

[‡] Auteur à qui adresser la correspondance. Courriel : patrick.bourgin@insa-lyon.fr

⁽¹⁾ Comme le note Chaigneau [1], ce terme est trompeur car il peut *a priori* désigner aussi le phénomène d'enrobage.

s'excluent pas l'un l'autre. Selon eux, l'écoulement de perturbation entraîne le mélange et le processus de diffusion dans le voisinage de l'interface, ce qui a pour conséquence de réduire le rapport effectif de viscosité (première hypothèse) et de retirer une partie de l'énergie nécessaire à la croissance de l'onde interfaciale (seconde hypothèse).

La présente étude a pour but d'étudier la pertinence des deux hypothèses proposées par Wilson et Khomami. Dans un premier temps nous essaierons d'expliquer la faible sensibilité aux perturbations d'un système de polymères compatibles par la seule présence de l'interphase. Dans un deuxième temps, nous aborderons l'aspect énergétique du problème afin de déterminer l'énergie disponible pour la croissance de l'onde interfaciale.

2. Approche mécanique

Nous considérons un écoulement de Poiseuille plan à trois couches comme présenté sur la figure 1 (où les couches 1, 2 et 3 représentent respectivement le polymère A, l'interphase et le polymère B). L'écoulement se fait selon l'axe x_1 et la géométrie est supposée infinie selon les axes x_1 et x_3 .

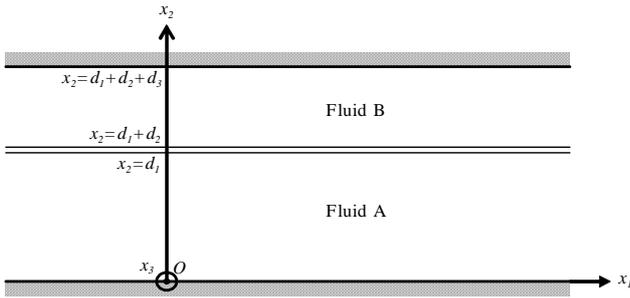


FIG. 1 – Schéma de l'écoulement de base à trois couches.

Chaque fluide est supposé incompressible et newtonien. La viscosité et l'épaisseur de la couche 2 ne sont fonction ni du temps ni des variables d'espace car l'interphase est supposée déjà créée. De plus, chaque couche est supposée présenter la même densité. Ainsi, dans chaque couche k , les équations du mouvement sont la relation d'incompressibilité et les équations de Navier-Stokes :

$$\begin{cases} \nabla \cdot \underline{u}_k = 0 \\ \rho \frac{D\underline{u}_k}{Dt} = -\nabla p + \mu_k \Delta \underline{u}_k \end{cases} \quad (1)$$

Les conditions aux limites du système traduisent le non glissement aux parois et la continuité aux interfaces des tenseurs des vitesses et des contraintes, cette dernière étant écrite pour une tension de surface nulle entre les couches.

Ayant déterminé l'écoulement non perturbé (ou écoulement primaire), une perturbation infinitésimale est appliquée à celui-ci. La fonction courant et la pression relatives à cette perturbation

(ou écoulement secondaire) sont données par le système (2). Les barres et les tildes sur les variables correspondent respectivement à l'écoulement primaire et secondaire.

$$\begin{cases} \bar{u}_k(x_1, x_2, t) = \phi_k(x_2) e^{i\alpha(x_1 - ct)} \\ \tilde{p}(x_1, x_2, t) = f(x_2) e^{i\alpha(x_1 - ct)} \end{cases} \quad (2)$$

En introduisant les variables perturbées dans les équations du mouvement et en éliminant les termes non linéaires, on obtient de manière classique les équations d'Orr-Sommerfeld :

$$\begin{aligned} \phi_k^{IV} - 2\alpha^2 \phi_k'' + \alpha^4 \phi_k \\ = i\alpha \frac{Re}{m_k^2} \left[(\phi_k'' - \alpha^2 \phi_k) (\bar{u}_{1,k} - c) - \bar{u}_{1,k}'' \phi_k \right] \end{aligned} \quad (3)$$

où les dérivées sont entendues comme des dérivées partielles par rapport à x_2 . Les conditions aux limites et aux interfaces doivent être écrites pour des interfaces proches des interfaces non perturbées et être exprimées en fonction des ϕ_k . L'écriture complète de ces conditions peut être trouvée dans Rousset *et al.* [4]. Les équations d'Orr-Sommerfeld, les conditions aux limites et aux interfaces forment un problème aux valeurs propres (dans lequel c est la valeur propre et les ϕ_k les fonctions propres). Le problème est résolu en utilisant une méthode de perturbation non singulière pour un nombre d'onde α au voisinage de 0, ce qui correspond aux cas d'ondes très longues. Les valeurs propres et les fonctions propres du problème peuvent donc être écrites sous la forme d'un développement en puissances du nombre d'onde comme dans le système (4).

$$\begin{cases} \phi_k = \phi_{k,0} + \alpha \phi_{k,1} + O(\alpha^2) \\ c = c_0 + \alpha c_1 + O(\alpha^2) \end{cases} \quad (4)$$

Le calcul à l'ordre zéro conduit à deux valeurs propres (notées $c_{0,a}$ et $c_{0,b}$) réelles. Or, la stabilité de l'écoulement est déterminée par la partie imaginaire de c , l'écoulement étant respectivement stable, instable ou marginalement stable selon si la partie imaginaire de c est négative, positive ou nulle. Il convient donc d'effectuer le calcul à l'ordre supérieur. Le calcul à l'ordre un conduit à deux valeurs propres (notées $c_{1,a}$ et $c_{1,b}$) qui se révèlent être imaginaires pures. La stabilité de l'écoulement sera donc déterminée par le signe de $c_{1,a}$ et $c_{1,b}$. Il convient alors d'introduire dans le calcul le fait que l'épaisseur de la couche centrale est négligeable par rapport à celles des couches périphériques et de réaliser un développement limité de $c_{1,a}$ et $c_{1,b}$ par rapport à d_2 . Les résultats sont présentés dans le système (5).

$$\begin{cases} c_{1,a} = i Re J_{1,a} + O(d_2) \\ c_{1,b} = i Re J_{1,b} (d_2^2) + O(d_2^3) \end{cases} \quad (5)$$

L'expression des fonctions $J_{1,a}$ et $J_{1,b}$ peuvent être trouvées dans Scotto [7]. Cet auteur montre (avec d'autres notations) que la fonction $J_{1,a}$ ne fait pas intervenir les caractéristiques de la couche centrale. Ainsi, la valeur propre $c_{1,a}$ est indépendante de l'interphase et est identique à la valeur propre correspondant à l'écoulement à deux couches formé des deux fluides extérieurs (notés ici A et B). Quant à la valeur propre $c_{1,b}$, elle représente la contribution de la couche intermédiaire. Scotto [7] a montré la relation (6).

$$\text{sign}(J_{1,b}) = \text{sign}(J_{1,a}) \times (\eta_3 - \eta_2)(\eta_2 - \eta_1) \quad (6)$$

La couche centrale étant censée représenter une zone d'interdiffusion, nous pouvons supposer que sa viscosité est comprise entre celles des couches périphériques. Il en résulte que dans notre cas, $J_{1,a}$ et $J_{1,b}$ sont toujours du même signe. En conséquence, le signe de $c_{1,a}$ et $c_{1,b}$ est le même que celui de la valeur propre relative à l'écoulement à deux couches formé des deux fluides extérieurs. Le critère de stabilité de l'écoulement à trois couches est donc similaire à celui obtenu sans considérer d'interphase. Les conditions de stabilité sont décrites par la relation (7) proposée par Yiantsios et Higgins [8].

$$\text{sign}(c_{1,a}) = \text{sign}((m_3 - 1)(m_3 - \varepsilon_3^2)) \quad (7)$$

Cela signifie que pour que l'écoulement soit stable, le fluide le moins visqueux doit occuper la couche la plus fine.

Selon cette première approche, la réduction du rapport effectif de viscosité entre les couches de polymères compatibles n'affecte pas les critères de stabilité de l'écoulement. Cette première approche purement mécanique ne permet donc pas de rendre compte de la réduction du domaine d'instabilité observé expérimentalement sur des polymères compatibles.

3. Approche énergétique

3.1 Présentation

Nous avons dans un premier temps évalué l'énergie mécanique d'un système idéal de deux fluides newtoniens incompatibles soumis à des perturbations de faible amplitude. Cette énergie \dot{E} est alors normalisée comme suit :

$$\dot{E} = \alpha \text{Im}(c) \quad (8)$$

Nous nous sommes attachés dans un second temps à évaluer l'énergie dissipée par l'interdiffusion notée E_i . Pour cela, on estime l'énergie nécessaire pour séparer les deux couches, une fois le produit final obtenu. L'énergie de fracture G (appelée aussi force de propagation d'une fissure) est, en effet, l'énergie nécessaire par unité de surface pour séparer les chaînes qui se sont interpénétrées. Kim et Han [9]

ont proposé une expression pour G tenant compte de l'orientation des chaînes due à l'écoulement. Leur expression, basée sur une loi de Fick unidimensionnelle, est la suivante :

$$G \propto (t \alpha_{avg} |\chi|)^{1/4} \quad (9)$$

Le facteur d'orientation moyen, noté α_{avg} , dépend de la complaisance de chaque polymère ainsi que de la contrainte à l'interface, que nous avons exprimée en fonction du nombre de Reynolds (cf. Rousset *et al.* [6]). L'énergie de fracture est ensuite normalisée de manière à ce qu'en l'absence d'écoulement, elle soit identique à l'expression proposée par Wu *et al.* [10]

Avec ces données, l'énergie finalement disponible pour la croissance de l'onde, notée \dot{E}_c s'écrit simplement :

$$\dot{E}_c = \dot{E} - E_i \quad (10)$$

3.2 Illustration

Nous nous proposons à présent d'illustrer sur un exemple les résultats obtenus à l'aide de ce modèle. Considérons l'écoulement de deux polymères dans une filière de coextrusion de longueur 1 cm et de hauteur 1 mm. Les deux polymères présentent chacun les caractéristiques suivantes : une densité de 10^3 kg.m^{-3} et une complaisance de 10^{-5} Pa^{-1} . La viscosité de la couche 1 est de 10^4 Pa.s et le nombre d'onde de la perturbation est égal à 10. Dans les figures suivantes (2 à 4), nous allons représenter le rapport $\text{Im}(c)/\text{Re}$ en fonction des rapports de viscosité et d'épaisseur pour différentes valeurs de Re et de χ . Les zones noires correspondent à des régions stables et les zones grises à des régions instables. La référence sera donnée par la figure 2 correspondant au cas $\chi=0$. La carte de stabilité présente en effet la même allure quelle que soit le nombre de Reynolds quand il n'y a pas interdiffusion.

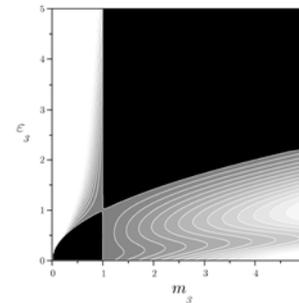


FIG. 2. Carte de stabilité pour le cas $\chi=0$.

Considérons tout d'abord un écoulement à très faible nombre de Reynolds ($\text{Re}=10^{-5}$). Les figures 3(a) et 3(b) correspondent respectivement aux cas $\chi=-0,1$ et $\chi=-0,7$, ce dernier cas caractérisant une très forte affinité chimique entre les polymères. Nous

observons que le fait de prendre en compte l'interdiffusion a pour conséquence d'augmenter le domaine de stabilité, comme cela a été observé expérimentalement. Il est cependant à noter que ce modèle accorde une faible place au paramètre d'interaction χ . Il existe en effet peu d'écart entre les cas a et b.

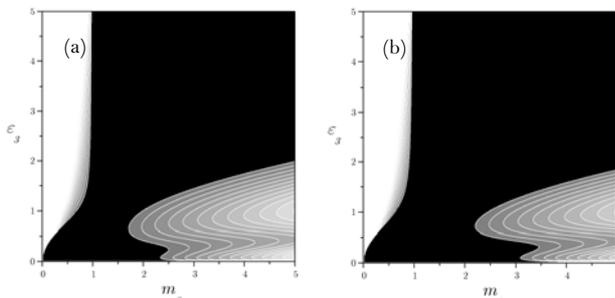


FIG. 3. Cartes de stabilité pour $Re=10^{-5}$ et $\chi=-0,1$ (a) $\chi=-0,7$ (b)

Considérons à présent le cas d'un nombre de Reynolds plus élevé ($Re=10^{-3}$). Les figures 4(a) et 4(b) correspondent respectivement aux cas $\chi=-0,1$ et $\chi=-0,7$. Pour cette valeur du nombre de Reynolds, le fait de prendre en compte l'interdiffusion n'a pas d'effet significatif sur les cartes de stabilité. Il y a en effet dans ce cas davantage d'énergie disponible pour la croissance de l'onde (celle-ci étant proportionnelle au nombre de Reynolds) et moins d'énergie est dissipée par interdiffusion (cette dernière étant inversement proportionnelle au nombre de Reynolds).

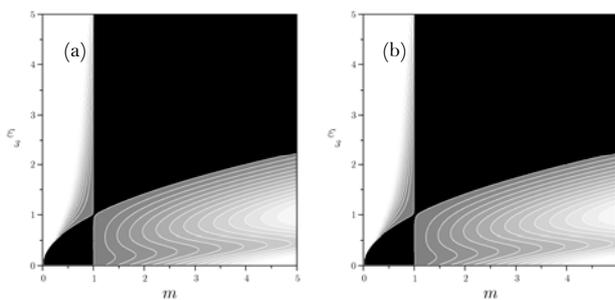


FIG. 4. Cartes de stabilité pour $Re=10^{-3}$ et $\chi=-0,1$ (a) $\chi=-0,7$ (b)

4. Conclusion

Nous avons proposé un modèle incluant des aspects énergétiques dans l'analyse de stabilité de l'écoulement plan de deux fluides compatibles. Cette approche nous a permis de retrouver qualitativement certains faits expérimentaux, notamment l'augmentation de la taille du domaine de stabilité.

Nomenclature

α Nombre d'onde de la perturbation
 c Vitesse complexe de l'onde de perturbation

d_k Épaisseur de la couche k
 ε_k Rapport d'épaisseur d_k/d_1
 m_k Rapport de viscosité μ_k/μ_1
 \underline{u}_k Champ de vitesse dans la couche k
 ψ_k Fonction courant de la couche k

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'aide d'un financement du Ministère de l'éducation nationale, de l'enseignement supérieur et de la recherche. Les auteurs tiennent à remercier M. Maël Moguedet pour sa contribution à l'obtention des cartes de stabilité.

Bibliographie

- [1] CHAIGNEAU, R. *Stabilité des écoulements multicouches. Étude expérimentale de la stabilité de l'interface entre deux fluides en coextrusion axisymétrique*, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, 1995.
- [2] YIH, C.-S., Instability due to viscosity stratification, *J. Fluid Mech.*, **27** (2), pp. 337-352, 1967.
- [3] WILSON, G.M., KHOMAMI, B., An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part I. Incompatible polymer systems, *J. of Non-Newt. Fluid Mech.*, **45**, pp.355-384, 1992.
- [4] WILSON, G.M., KHOMAMI, B., An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part II. Elastic and nonlinear effects in compatible polymer systems, *J. Rheol.*, **37** (2), pp. 315-339, 1993a.
- [5] WILSON, G.M., KHOMAMI, B., An experimental investigation of interfacial instabilities in multilayer flow of viscoelastic fluids. Part III. Compatible polymer systems, *J. Rheol.*, **37** (2), pp. 341-354, 1993b.
- [6] ROUSSET, F., BOURGIN, P., PALADE, L.-I., Plane Poiseuille flow of two compatible polymers : influence of the interphase on the flow stability, *J. Fluids Eng.*, soumis.
- [7] SCOTTO, S., *Étude de stabilité des écoulements multicouches de fluides non newtoniens*, Thèse de doctorat , Université de Nice - Sophia Antipolis, 1998.
- [8] YIANTSIOS, S.G., HIGGINS, B.G., Linear stability of plane Poiseuille flow of two superposed fluids, *Phys. Fluids*, **31** (11), pp. 3225-3238, 1988.
- [9] KIM, J.K., HAN, C.D., Polymer-polymer interdiffusion during coextrusion, *Polym. Eng. Sci.*, **31** (4), pp. 258-269, 1991.
- [10] WU, S., CHUANG, H.K., HAN, C.D., Diffuse interface between polymers: Structure and kinetics, *J. Polymer Sci.*, **24**, pp. 143-159, 1986.

Écoulements avec glissement à la paroi pour des fluides simples: rôle des interactions fluide – solide et de la rugosité interfaciale

Léger L., Schmatko T., Hervet H.

Laboratoire de Physique des Fluides Organisés, UMR CNRS – Collège de France 7125, 11 Place
Marcelin berthelot, 75231 Paris Cedex 05

Résumé : Nous présentons des expériences, basées sur la vélocimétrie laser en champ proche (VLCP), développées pour identifier les mécanismes moléculaires de la friction aux interfaces fluides simples – solides. Pour deux fluides simples, (hexadécane et squalane), sur des surfaces modèles lisses et différentes forces d'interaction fluide – solide, la friction est suffisamment faible pour que l'écoulement se fasse avec glissement à la paroi. L'effet de rugosités nanométriques sur ce glissement sera discuté.

Abstract : Experiments based on Near field laser velocimetry (NFLV) will be presented. Results for two different simple fluids (hexadecane and squalane) on smooth model surfaces of varying wettability will be discussed. Both fluids exhibit flow with slip at the wall. The role of surface roughness on the amount of measured slip at the wall will be examined; based on systematic experiments on smooth surfaces on which roughness can be adjusted, at nanometric scales by chemical grafting of nanoparticles.

Mots-clé : Friction, glissement à la paroi

1. Introduction

La résolution des équations hydrodynamiques pour l'écoulement d'un fluide entre des parois solides se fait en supposant de façon classique que la vitesse du fluide s'annule à la paroi solide. C'est la condition de non glissement à la paroi[1]. Cette hypothèse, largement justifiée par l'ensemble des expériences aux échelles macroscopiques[2,3] n'est cependant pas réellement établie par des arguments physiques forts aux échelles microscopiques[4]. Cette question de la condition aux limites pour la vitesse d'écoulement a été revisitée dans les années récentes, à la fois au plan expérimental[5,6] et au niveau des approches numériques de simulation moléculaire[7,8]. Plusieurs faits suggèrent la possibilité d'écoulements avec glissement à la paroi[5,7-24]. La plupart des données expérimentales existantes reposent sur une étude globale des écoulements, en tentant d'exacerber les effets liés à la paroi par l'utilisation de géométrie d'écoulement dans laquelle les dimensions typiques de la veine fluide soient suffisamment petites (écoulement dans des tubes micro-capillaires, forces de drainage en machine à force de surface ou en microscopie à force atomique). Nous présentons ici une étude dans laquelle nous avons fait le choix de mesurer directement la vitesse locale au voisinage immédiat de la paroi solide[16,17,19,24], tout en faisant varier la physico-chimie de la surface solide dans une large gamme (force des interactions fluide – solide, rugosité de surface), afin de tenter d'identifier les paramètres clés pilotant la friction fluide – solide[16,17,19,24].

2. Technique expérimentale et matériaux

Nous avons développé une technique de mesure de la vitesse d'écoulement au voisinage immédiat d'une paroi solide, la Vélocimétrie Laser en Champ Proche (VLCP). Cette technique repose sur le recouvrement de fluorescence après photolyse et l'excitation de fluorescence par une onde évanescente. E sont les sondes fluorescentes photolysées localement par un faisceau laser intense qui servent de marqueurs d'écoulement. Pour avoir accès à la vitesse locale du fluide à moins de 50 nm de la paroi solide, on suit comment un petit volume éclairé, formé dans le fluide au moyen d'un faisceau laser réfléchi à la surface en géométrie de réflexion totale (seule l'onde évanescente associée pénètre alors dans le fluide et est susceptible d'exciter la fluorescence) est progressivement envahi par des sondes non photolysées convectées dans ce volume par l'écoulement. On trouve une description détaillée de cette technique dans les thèses de R. Pit[19] et T. Schmatko[24] ainsi que dans les références [16,17,23]. Un de ses intérêts est d'utiliser des sondes d'écoulement de taille moléculaire, donc non perturbatrices de l'écoulement, même sur des échelles de distance à la paroi de quelques dizaines de nm. Avec cette technique, nous avons étudié de façon systématique le comportement de deux fluides simples, l'hexadécane et le squalane, sur différentes surfaces modèles, en géométrie couette plan. Ces deux fluides ont pratiquement la même tension superficielle, leur énergie d'interaction avec les différentes surfaces d'étude est donc essentiellement la même. Le squalane est un alcane ramifié, et les molécules de squalane sont donc plus larges et

moins allongées que celle de l'hexadécane. Pour comprendre comment la nature des interactions solide – fluide agit sur la friction interfaciale, nous avons préparé différentes surfaces d'étude. La première était une surface de saphir ultrapoli, présentant une rugosité moyenne mesurée en réflectivité des rayons X de 0,5 nm. C'est une surface de haute énergie sur laquelle les deux fluides sont en mouillage total. Deux autres surfaces de rugosité comparable ont été obtenues par greffage de monocouches denses de respectivement un oilgomère du polydiméthylsiloxane portant une extrémité SiH et une extrémité SiCl (couche dite « SiH »), qui permet le greffage sur le saphir, et de l'octadécyltrichlorosilane (couche dite « OTS »). La force des interactions fluide – surface décroît en passant du saphir nu à la couche SiH puis à la couche d'OTS. Sur la surface « SiH » il est possible de greffer chimiquement, par une réaction d'hydrosilylation, macromolécules hyper-ramifiées (synthétisées au laboratoire de Bordeaux dans le groupe de A. Deffieux). On peut ainsi former des surfaces de rugosité ajustée, en choisissant la taille et la densité de surface de ces nanoparticules greffées[24].

3. Résultats sur surfaces lisses

La figure 1 compare de façon schématique une situation d'écoulement sans glissement à la paroi à une situation avec glissement, et définit la longueur de glissement, b , ou distance depuis la paroi solide à laquelle le profil de vitesse d'écoulement s'extrapole à zéro. Lorsque l'écoulement se produit avec glissement à la paroi, il est possible de calculer de deux façons différentes la contrainte transmise par le fluide au solide. En effet, la force de friction entre le fluide et la surface solide peut s'exprimer comme le produit de la vitesse locale à la paroi, V_s , par le coefficient de friction moléculaire entre le fluide et le solide. Mais cette même force peut aussi s'écrire comme le produit de la viscosité du fluide par le gradient de cisaillement à la paroi, soit :

$$F_s = kV_s = \eta \left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=0} = \eta \frac{V_s}{b} \quad (1)$$

Il apparaît clairement que mesurer b équivaut à mesurer le coefficient de friction moléculaire fluide – paroi. Dans toute la suite, les résultats seront exprimés en termes de longueur de glissement, b .

La figure 2 résume les résultats obtenus pour les deux fluides étudiés, sur les trois types de surfaces lisses.

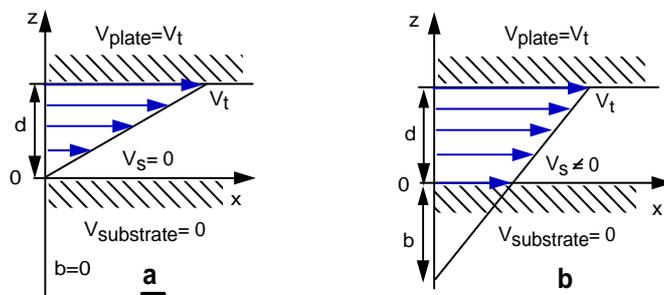


Figure 1 : Représentation schématique d'un écoulement sans (a) et avec (b) glissement à la paroi, et définition de la longueur de glissement, b .

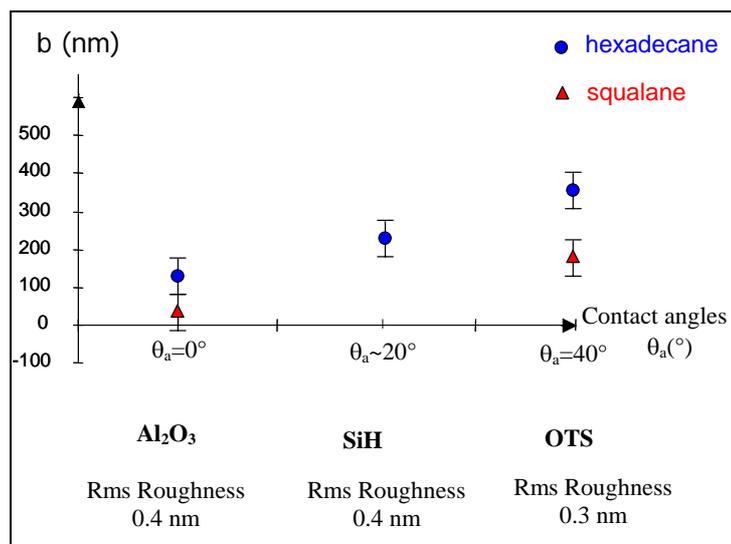


Figure 2 : evolution de la longueur de glissement mesurée, b , en fonction de la force des interactions fluide-paroi, pour deux fluides simples, l'hexadécane et le squalane

Il apparaît clairement que les deux fluides s'écoulent avec glissement à la paroi sur tous les substrats étudiés, y compris sur les substrats de haute énergie (saphir nu) sur lesquels les deux liquides sont en mouillage total. Le glissement apparaît d'autant plus important que la force des interactions fluide – solide est plus faible. Dans tous les cas, le squalane glisse moins que l'hexadécane sur surface équivalents, la force des interaction fluide – surface n'est donc pas le seul paramètre pilotant la friction fluide – solide. La forme des molécules joue clairement un rôle important.

4. Effets de la rugosité interfaciale

La figure 3 résume les différents résultats obtenus sur des séries de surfaces obtenues en greffant chimiquement sur une couche « SiH » des nanoparticules faites de polymère hyperbranché de rayon de giration 65 nm, en densité variable. Des images topographiques des surfaces obtenues en microscopie à force atomique permettent de visualiser les nano-rugosités de ces surfaces.

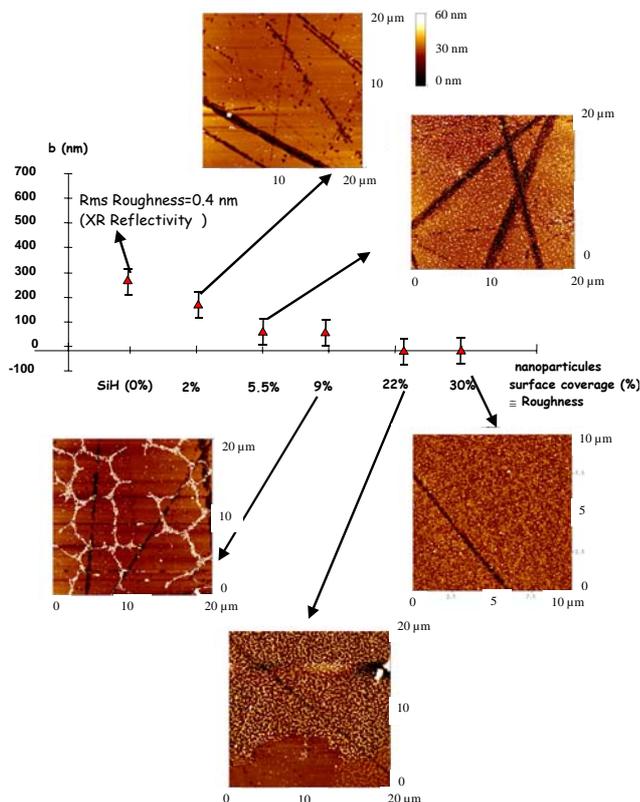


Figure 3 : Evolution de la longueur de glissement, b , pour l'hexadécane, en fonction de la rugosité de la surface.

On voit que la rugosité, à des échelles nanométriques, a un effet net de diminution voire de blocage total du glissement lorsque le taux de couverture de la surface dépasse 10%. Des études complémentaires, sur des surfaces portant des nanoparticules greffées de dimensions différentes sont en cours afin de caractériser comment les échelles verticales et latérales de ces rugosités influent sur la friction.

4. Conclusions

Nous avons reporté les résultats d'études expérimentales systématiques visant à caractériser les paramètres importants régissant la friction aux interfaces fluides – solides. Ces caractérisations ont été obtenues 1) en mesurant directement la vitesse locale du fluide à la paroi solide par Vélocimétrie Laser en Champ Proche et 2) en développant des méthodes de modification de surface afin de disposer de surfaces modèles dans lesquelles la force des interactions fluide – solide et la rugosité de la surface, aux échelles nanométriques pouvaient être contrôlées et variées.

Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence que la friction fluide – solide, quantifiée par la longueur de glissement, b , ou longueur d'extrapolation à zéro du profil de vitesses, dépend de façon non triviale de plusieurs facteurs. La force des interactions fluide – solide est un facteur important, et diminuer cette force augmente le glissement de façon spectaculaire. Toutefois, même lorsque ces interactions sont fortes (saphir nu) et que

le fluide mouille totalement la surface, un glissement notable peut exister, avec des longueurs de glissement nettement plus grandes que la taille des molécules, comme dans le cas de l'hexadécane. Mais la force des interactions fluide – solide n'est pas le seul facteur affectant la rugosité interfaciale. Nous avons clairement montré que la forme des molécules et la rugosité jouaient un rôle important. Les effets de forme des molécules ne sont pas simples à comprendre ni à modéliser, et des calculs en simulation moléculaires devraient permettre de mieux en cerner les tendances. Pour la rugosité, de telles simulations commencent à être développées[25]. Les expériences montrent sans ambiguïté que des rugosités faibles, aux échelles nanométriques ou moléculaires peuvent totalement tuer le glissement à la paroi.

5. Références

- [1] Batchelor G.K., *An introduction to fluid dynamics*, (Cambridge University Press, 1970), p. 149
- [2] Feynman R., *Lectures On Physics* (Addison Wesley Publishing Company Inc., 1965).
- [3] Koplik J. and Banavar J. R., *Annu. Rev. Fluid. Mech* **27**, 257 (1995).
- [4] Brillouin M., *Leçons sur la viscosité des liquides et des gaz* (Gauthier-Villars, Paris, 1907), p. 43.
- [5] Churaev N. V., Sobolev V. D., and Somov A. N., *J. Colloid Int. Sci.* **97**, 574 (1984).
- [6] Krim J., *Sci. Am.*, 48 (1996).
- [7] Thompson P. A. and Troian S. M., *Nature* **389**, 360 (1997).
- [8] Gupta S. A., Cochran H. D., and Cummings P. T., *J. Chem. Phys.* **107**, 10316 (1997).
- [9] Barrat J.-L. and Bocquet L., *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4671 (1999).
- [10] Helmholtz H. and Pictowsky G., *Sitzungsber. Akad. Wien (2a)* **40**, 607 (1868 ?).
- [11] Somov A. N., *Kholloidn. Zh.* **44**, 160 (1982).
- [12] Krim J., Watts E. T., and Digel J., *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 3417 (1990).
- [13] Sun M. and Ebner C., *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3491 (1992).
- [14] Campbell S. E., Luengo G., Srdanov V. I. *et al.*, *Nature* **382**, 520 (1996).
- [15] Persson B. N. J., *Sliding Friction* (Springer-Verlag, Berlin, 1998).
- [16] Pit R., Hivet H., and Léger L., *Tribo. Lett.* **7**, 147 (1999).
- [17] Pit R., Hivet H., Léger L., *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 980 - 983, (2000)
- [18] Zhu Y., Granick S., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 096105 -1 (2001)
- [19] Pit, R. Thesis in Physics, University Paris XI, 1999

- [20] Zhu Y., Granick S., *Phys. Rev. Lett.*, **88**, 106102 (2002)
- [21] Craig V.S.J., Neto C., Williams D.R.M., *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 054504, (2001)
- [21] Bonaccorso E., Kappl M., Butt H-J., *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076102 (2002)
- [22] Maxwell, B.; Galt, J. C. *J. of Polym. Sc.*, **62**, S50-S53 (1962).
- [23] Léger L., Hervet H., and Pit R., in *Interfacial Properties on the Submicron Scale* edited by J. Frommer and R. Overney Eds, *ACS Symposium Series*, Vol. **781**, 155 - 167, (2001)
- [24] T. Schmatko, Thesis, University Paris VI, (2003)
- [25] Cottin-Bizonne C., Barrat J.L., Boquet L., Charlaix E., *Nature Materials*, **2**, 237 (2003)

UNIVERSALITE DES PROPRIETES VISCOELASTIQUES DES POLYMERES A LA TRANSITION SOL-GEL ?

Gasparoux J., Tixier T. et Tordjeman Ph.

Laboratoire d'analyse des interfaces et de Nanophysique - UMR-5011
Université Montpellier 2 cc082 - Place E. Bataillon
34095 MONTPELLIER Cedex 5 - France

Résumé : Une étude des propriétés viscoélastiques, autour de la transition sol-gel, a été effectuée pour une série de 5 réseaux polydiméthylsiloxanes (PDMS) modèles. Cette étude montre que les exposants critiques, caractéristiques de la transition sol-gel, ne sont pas universels. En particulier, nous avons établi que l'exposant critique dynamique et la dimension fractale sont fonctions du rapport fonctionnalité sur masse molaire en nombre du réticulant (f/Mn). Cette étude montre que la dimension fractale ne dépend pas uniquement du processus d'agrégation mais est aussi une fonction des paramètres moléculaires des précurseurs. Enfin, les expériences de viscoélasticité ont mis en évidence l'invariance des propriétés viscoélastiques par dilatation d'échelle qui résulte de l'équivalence temps-structure.

Abstract : Five model polydimethylsiloxane (PDMS) networks were obtained by hydrosilylation of a difonctionnal vinyl-terminated PDMS prepolymer with a SiH containing crosslinker. Viscoelastic experiments were performed in order to study the influence of molecular parameters on the dynamic properties at sol-gel threshold. The result suggests that the critical exponents are not universal and depend on the chemical structure of the incipient gels. They show that the fractal dimension calculated from the rheological data in the framework of the viscoelastic mean field theory, is a function of the ratio functionality/molecular weight of the crosslinker.

Mots clé : transition sol-gel, dimension fractale, modèle dynamique de Rouse.

1. Introduction

La transition sol-gel est une transition de phase qui apparaît lors de la formation d'un gel. La théorie de percolation, décrite par Stauffer et Aharony [1], décrit les propriétés statiques des amas moléculaires au point de gel, telles que la distribution en masse ou la taille des polymères [2-5]. Cependant, elle ne permet pas une bonne compréhension de leurs propriétés dynamiques. Au voisinage du point de gel, les amas polymères ont une structure fractale, où : $M \propto R^{D_f}$. M est la masse des amas, D_f leur dimension fractale et R leur rayon. Le nombre d'amas de masse moléculaire M , noté $n(M)$, obéit aussi à une relation d'échelle de la forme :

$$n(M) \propto M^{-\tau} f\left(\frac{M}{M^*}\right) \quad (1)$$

Dans cette expression, τ est l'exposant de polydispersité et $f(M/M^*)$ la fonction de coupure traduisant le fait qu'il n'existe pas de masse supérieure à M^* dans le système. La masse du plus grand amas, M^* , dépend de la longueur caractéristique de corrélation ξ , suivant la relation : $M^* \propto \xi^{D_f}$. Dans le cas d'une percolation en dimension trois, $D_f = 2.53$ [1,4]. Le degré de connectivité des amas est fonction de l'avancement de la réaction, dans le cas de la gélification chimique. Si on note p la fraction de liaisons ayant

réagi, et p_c sa valeur au point de gel, la distance relative au seuil s'écrit :

$$\varepsilon = \left| \frac{p - p_c}{p_c} \right|.$$

Au cours de la transition sol-gel, les propriétés viscoélastiques du matériau sont fonctions de ε [6] : pour $p < p_c$, le polymère est un liquide viscoélastique caractérisé par sa viscosité limite η , qui obéit à la relation suivante : $\eta = \eta_0 \varepsilon^{-s}$; pour $p > p_c$, le polymère est un solide viscoélastique avec un module élastique à fréquence nulle G , qui croît avec ε : $G = G_0 \varepsilon^t$.

Les propriétés statiques G et η sont reliées aux modules viscoélastiques $G^*(\omega)$ par les relations :

$$\eta = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G^*(\omega)}{i\omega} \quad \text{et} \quad G = \lim_{\omega \rightarrow 0} G^*(\omega)$$

A la transition sol-gel, le module complexe obéit à la loi en puissance : $G' \propto G'' \propto \omega^u$ [7-9]. La relation entre l'exposant dynamique u et les exposants s et t est obtenue à partir de la théorie de percolation :

$$u = \frac{t}{s+t} \quad (2)$$

La modélisation des propriétés viscoélastiques à la transition sol-gel [10], dans le cadre d'un modèle de Rouse appliqué aux polymères fractales conduit aux expressions suivantes :

$$G'(\omega) = G_\infty (\omega \tau_0)^u \frac{u \pi}{2 \sin\left(\frac{u\pi}{2}\right)} \quad (4)$$

$$G''(\omega) = G_\infty (\omega \tau_0)^u \frac{u \pi}{2 \cos\left(\frac{u\pi}{2}\right)} \quad (5)$$

τ_0 est le temps de relaxation du plus petit amas fractal, et G_∞ est un module caractéristique du gel. L'angle de perte s'écrit alors $\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) = \frac{u\pi}{2}$. En l'absence de solvant, l'exposant critique u est fonction de la dimension fractale D_f [10, 11-13] :

$$u = \frac{d}{D_f + 2} \quad (7)$$

où d est la dimension de l'espace.

Pour les polymères fractales polydispersés, D_f est relié à l'exposant critique de polydispersité τ par la relation d'hyperéchelle : $D_f(\tau - 1) = 3$ [1, 4, 11]. D_f est ici une constante indépendante de la structure chimique ; cependant, de nombreux résultats expérimentaux ont montré que la dimension fractale n'est pas une constante, mais semble dépendre de la structure chimique des réseaux en formation.

L'objectif de ce travail est de comprendre l'influence de la structure chimique sur le comportement viscoélastique à la transition sol-gel. Pour cela, nous avons étudié une série structurale de 5 réseaux PDMS modèles afin d'établir les relations entre les propriétés viscoélastiques et la structure chimique.

Dans un premier temps, nous décrirons la structure chimique des systèmes étudiés et notre démarche expérimentale ; puis, nous présenterons les résultats et nous discuterons ces derniers en regard du concept d'universalité de la structure fractale.

2. Expérimentation

2.1. Synthèse chimique

Les cinq réseaux PDMS étudiés sont obtenus par réaction d'hydrosilation entre un prépolymère diméthylsiloxane linéaire divinyles, et un réticulant contenant des fonctions silanes SiH. Le réticulant est soit un tetrakis(diméthylsiloxy)silane (TDS), soit un copolymère poly(diméthylsiloxane-co-méthylhydrogénosiloxane). La structure chimique et la fonctionnalité des prépolymères et réticulants ont été déterminées par RMN.

Cinq réseaux PDMS ont été préparés à partir de différents produits de départ choisis parmi deux

prépolymères PDMS terminés par des fonctions vinyliques, et quatre réticulants SiH de fonctionnalité et de masse moléculaire différentes.

Le premier PDMS vinyliqué, appelé prépolymère A, a la structure suivante :



avec : $n = 114 \pm 10$.

Le second PDMS vinyliqué, appelé prépolymère B, présente la même structure que le prépolymère A mais avec $n = 200 \pm 20$.

La structure chimique du réticulant 1 (TDS) de fonctionnalité 4, est : $(HSi(CH_3)_2O)_4Si$

Le réticulant 2 a une fonctionnalité moyenne de 5 et un prépolymère de structure :

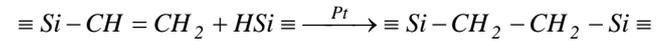


avec $x = 5 \pm 1$ et $y = 24 \pm 3$.

Les réticulants 3 et 4 ont la même structure chimique que le réticulant 2 mais une fonctionnalité de 11 ($x = 11 \pm 1$ et $y = 24 \pm 3$) pour le réticulant 3, et une fonctionnalité de 7 ($x = 7 \pm 1$ et $y = 100 \pm 10$) pour le réticulant 4.

Les caractéristiques de chacun des produits sont récapitulées dans le Tableau 1.

La réaction chimique responsable de la réticulation des polymères est une réaction d'hydrosilation catalysée par une solution platine à 13% [14,15] :



Pour tous les échantillons, 0,5 µl de catalyseur est introduit pour 6 g de mélange prépolymère-réticulant. La composition du mélange de départ est définie par le rapport stoechiométrique r égal au rapport des concentrations initiales des fonctions silanes sur les fonctions vinyliques :

$$r = \frac{[SiH]_0}{[Vinyl]_0} = \frac{m_{SiH} f_{SiH} M_{Vinyl}}{m_{Vinyl} f_{Vinyl} M_{SiH}} \quad (8)$$

Les indices « SiH » et « Vinyl » font référence respectivement au réticulant SiH et au prépolymère vinyliqué ; f , m , M sont respectivement la fonctionnalité, la masse, et la masse molaire moyenne en nombre des produits. Les masses m ont été mesurées avec une balance haute précision (10^{-4} g). Plusieurs échantillons ont été préparés pour différentes valeurs de r , afin de déterminer le rapport stoechiométrique critique r_c correspondant à la transition sol-gel. La procédure expérimentale consiste, dans un premier temps, à mélanger le prépolymère et le réticulant pour un rapport r donné et à ajouter ensuite le catalyseur sous agitation.

	Réticulant 1 $M_n = 328.73$ $f = 4$ $d = 0.886$	Réticulant 2 $M_n = 2250 \pm 250$ $f = 4 \pm 1$ $d = 0.970$	Réticulant 3 $M_n = 2600 \pm 300$ $f = 11 \pm 1$ $d = 0.980$	Réticulant 4 $M_n = 6500 \pm 600$ $f = 7 \pm 1$ $d = 0.970$
Prépolymère A $M_n = 8600 \pm 700$ $f = 2$ $d = 0.970$	Polymère 1	Polymère 2	Polymère 3	Polymère 4
Prépolymère B $M_n = 15000 \pm 1400$ $f = 2$ $d = 0.970$		Polymère 5		

Tableau 1 : Constituants des 5 réseaux PDMS caractérisés par leur masse molaire moyenne en nombre (M_n), leur fonctionnalité (f) et leur masse volumique (d)

2.2. Mesures viscoélastiques

Les mesures viscoélastiques ont été effectuées pour une température de $21 \pm 0.5^\circ\text{C}$, au moyen de rhéomètres Rhéométrics ARES et RFS III, en géométrie plan/plan. Les expériences ont été réalisées en deux étapes. Dans un premier temps, l'évolution de G' et G'' est mesurée au cours de la réticulation, à une fréquence de 10 rad/s pour différentes valeurs de r , et à température ambiante. La réaction est achevée après 48 heures environ, les modules G' et G'' sont alors indépendants du temps. Dans un deuxième temps, après la fin de la réaction, les propriétés dynamiques de l'échantillon sont mesurées. Le domaine de fréquence étudié s'étend de 10^{-2} à 10^2 rad/s. Le rapport stoechiométrique critique traduisant le point de gel, est la valeur pour laquelle les deux modules G' et G'' obéissent à une loi en puissance en ω^u . Chaque courbe dynamique peut alors être analysée en fonction de la distance relative au seuil [6] :

$$\varepsilon = \left| \frac{r - r_c}{r_c} \right| \quad (9)$$

Au-dessus du point de gel, des courbes viscoélastiques sont caractérisées par le module G à fréquence nulle et la fréquence de croisement, définie comme la fréquence pour laquelle $G'(\omega^*) = G''(\omega^*)$. Les courbes $G \propto \omega^{*u}$ permettent ainsi de vérifier les valeurs de u mesurées à r_c .

3. Résultats et discussion

Les propriétés viscoélastiques à la transition sol-gel des polymères 1 à 5 sont présentées dans les figures 1, 2, et 3. Pour le polymère 1, le rapport stoechiométrique critique r_{c1} est de 0.44 ± 0.01 . La pente des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ donnent un exposant $u_1 = 0.69 \pm 0.01$. L'angle de phase est donné par l'expression : $\delta = \text{Arctan}(G''/G') = u_1\pi/2$. Des

résultats similaires ont été obtenus pour les polymères 2, 4, et 5. On trouve $r_{c2} = 0.26 \pm 0.01$, $r_{c4} = 0.30 \pm 0.01$, $r_{c5} = 0.29 \pm 0.01$, et $u_2 = 0.76 \pm 0.01$, $u_4 = 0.77 \pm 0.01$, $u_5 = 0.76 \pm 0.01$.

Dans le cas du polymère 3, la détermination des propriétés viscoélastiques au point de gel n'a pas été possible de part la forte fonctionnalité du réticulant, les mesures expérimentales de r n'étant pas assez précises pour permettre la préparation d'un échantillon avec un rapport stoechiométrique strictement égal à r_c . Cependant, r_c a été estimé à partir des courbes rhéologiques pour lesquelles $\tan(\delta)$ est relativement constant sur une gamme de fréquence la plus large possible : $r_{c3} = 0.23 \pm 0.01$. L'exposant u est alors obtenu à partir de la valeur asymptotique de $\tan(\delta)$ pour les hautes fréquences : $u_3 = 0.75 \pm 0.03$ (figure 3).

A partir des courbes rhéologiques au-dessus du point de gel, les courbes $G \propto \omega^{*u}$ ont été tracées pour les 5 polymères (figure 4). Nous obtenons les mêmes valeurs de u que celles trouvées précédemment, indépendamment des valeurs de r_c , mais avec une moins bonne précision.

La dimension fractale D_f peut être calculée d'après l'équation 7 : pour les polymères étudiés elle est comprise entre 1.90 et 2.35, alors que la théorie de percolation prévoit une dimension fractale de 2.53, indépendante de la structure.

En accord avec la théorie, l'augmentation de la fonctionnalité des réticulants s'accompagne d'une diminution du rapport stoechiométrique critique. La comparaison de l'exposant u et de D_f , montre une nette différence entre le polymère 1 et les autres polymères. Récemment, Adam et al. [16] ont étudié un gel PDMS de structure voisine de nos cinq polymères. Ce polymère a été synthétisé à partir du réticulant TDS et d'un prépolymère PDMS divinyl de masse moyenne en nombre 4900 g/mol. La fonctionnalité et la masse moléculaire du TDS ont

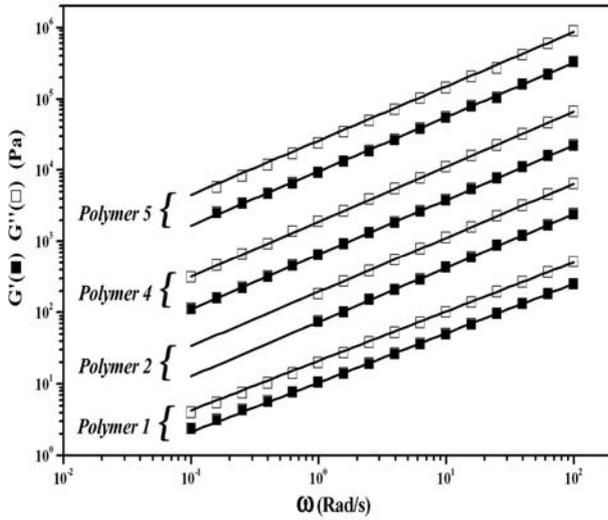


Figure 1 : Comportement viscoélastique des polymères au seuil de gélification : $r_{c1} = 0.44 \pm 0.01$ $r_{c2} = 0.26 \pm 0.01$, $r_{c4} = 0.30 \pm 0.01$, $r_{c5} = 0.29 \pm 0.01$. Les courbes des polymères 2, 4, 5 ont été multipliées respectivement par 30, 100, 2000. La pente des courbes log-log, nous permet d'obtenir les valeurs de u pour chacun des polymères : $u_1 = 0.69 \pm 0.01$ $u_2 = 0.76 \pm 0.01$, $u_4 = 0.77 \pm 0.01$, $u_5 = 0.76 \pm 0.01$

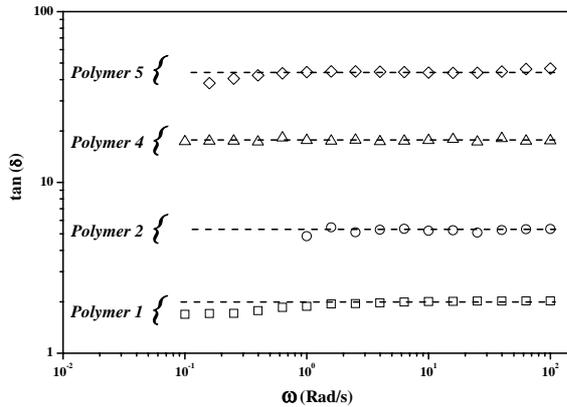


Figure 2 : $\tan[\delta(\omega)]$ pour les polymères 1, 2, 4, et 5 au point de gel. $\tan[\delta(\omega)]$ des polymères 2, 4, et 5 ont été multipliés respectivement par 2, 6, 17.

été mesurées par GC/MS : $f = 3.87$ et $M_n = 342\text{g/mol}$. Dans notre étude, ces valeurs, déterminées par RMN, sont sensiblement différentes et proches de celles calculées à partir de la structure chimique ($f = 4$ et $M_n = 328.73\text{g/mol}$). Les valeurs caractéristiques r_c et u des réseaux PDMS de l'étude d'Adam et al, sont respectivement 0.335 ± 0.010 et 0.690 ± 0.005 . Une comparaison des valeurs de u et D_f des polymères 1 avec celui d'Adam et al., et des polymères 2 avec 5, montre que la masse

moléculaire des prépolymères vinyliés n'influe pas sur la dimension fractale et sur le comportement

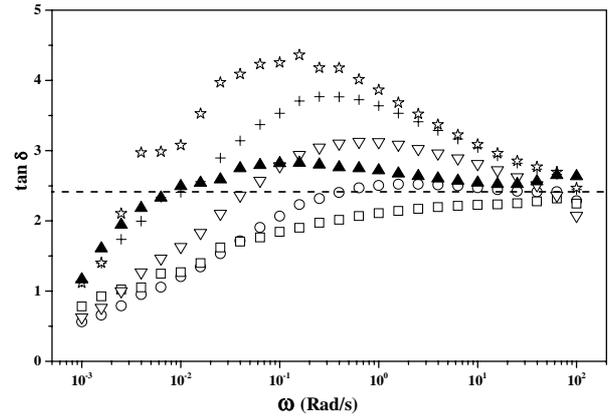


Figure 3 : Dépendance en fréquence de plusieurs échantillons de polymère 3 pour $r \approx r_{c3} = 0.23 \pm 0.01$. La droite en pointillés représente la valeur moyenne de $\tan[\delta(\omega)]$, et correspond à $u_3 = 0.75$

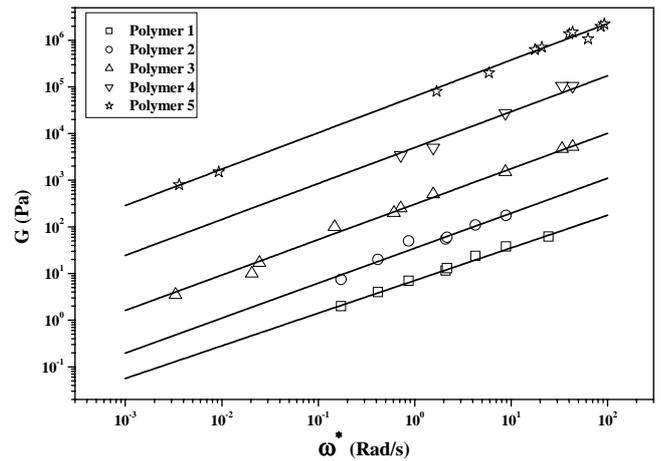


Figure 4 : G_1 , $G_2 \times 10^1$, $G_3 \times 10^2$, $G_4 \times 2 \times 10^2$, $G_5 \times 10^4$ en fonction de la fréquence de croisement ω^* .

D'après la loi en puissance $G \propto \omega^{*u}$, on obtient : $u_1 = 0.70 \pm 0.02$, $u_2 = 0.75 \pm 0.02$, $u_3 = 0.76 \pm 0.02$, $u_4 = 0.77 \pm 0.02$, et $u_5 = 0.77 \pm 0.02$

rhéologique à la transition sol-gel. La différence de structure entre les polymères semble provenir principalement de la fonctionnalité et de la masse molaire moyenne en nombre du réticulant. La figure 5 montre que u et D_f varie tous les deux linéairement avec le rapport f/M_n du réticulant. Ceci suggère que la dimension fractale n'est pas une grandeur indépendante de la structure chimique, uniquement déterminée par le processus de gélification. Le rapport f/M_n peut être ainsi vu

comme un taux de branchement qui gouverne la structure fractale locale des polymères.

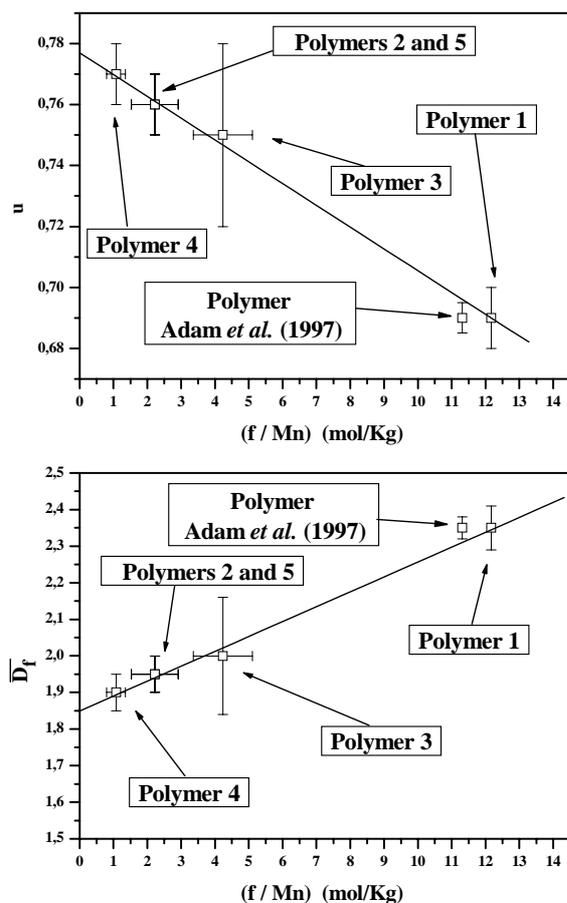


Figure 5 : (a) Exposant critique u et (b) dimension fractale D_f des polymères 1-5 en fonction du rapport (f/M_n) caractéristiques des réticulants.

4. Conclusion

Une série structurale de cinq réseaux PDMS a été obtenue par hydrosilation d'un prépolymère vinyli difonctionnel avec des réticulants de différentes fonctionnalités et masse molaire.

Les paramètres critiques r_c et u ont été obtenus à partir des expériences rhéologiques dynamiques au point de gel et au-dessus du seuil.

Les résultats mettent en évidence que u et D_f semblent être indépendants de la masse moléculaire du prépolymère vinyl, mais varient linéairement avec le rapport f/M_n , caractéristique du réticulant. Ainsi, l'exposant dynamique u et la dimension fractale (déduite de u) ne sont pas universels et dépendent de la structure chimique des réactants.

Suite à cette étude, il serait intéressant de comparer les dimensions fractales obtenues à partir des courbes viscoélastiques avec celles mesurées par diffusion de la lumière ; et de vérifier si cette dépendance de D_f avec la structure chimique des

constituants peut être observée pour d'autres polymères.

Références

- [1] Stauffer D, Aharony A. *Percolation theory*, 2nd ed. Reading. (Taylor and Francis ; 1994).
- [2] Stauffer D, Coniglio A, Adam M. Gelation and critical phenomena. *Adv Polym Sci.*, 44, 103-64 (1982).
- [3] Daoud M, Lapp A. Branched polymers and gels. *J Phys : Condens Matter.*, 2, 4021-50 (1990).
- [4] Adam M, Lairez D. *Physical properties of polymeric gels*. (Cohen Addad JP, New York: Wiley; 1996).
- [5] Larson R. *The structure and rheology of complex fluids*. (Oxford University Press, Oxford, 1999).
- [6] Tordjeman P, Fargette C, Mutin P. Viscoelastic properties of crosslinked polysiloxane near the sol-gel transition. *J Rheol.*, 45(4), 995-1006 (2001).
- [7] Durand D, Delsanti M, Adam M, Luck JM. Frequency dependence of viscoelastic properties near the gelation threshold. *Europhys Lett.* 3(3), 297-301 (1987).
- [8] Rubinstein M, Colby R, Gillmor J. Dynamic scaling for polymer gelation. *Polym Prepr.* 30, 81-2 (1989).
- [9] Chambon F, Winter H. Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at gel point. *Polym Bull.* 13, 499-503 (1985).
- [10] Tordjeman P., Mutin P.H., Tixier T. Viscoelasticity of polydimethylsiloxanes at the sol-gel threshold : structural effects. *Rheo. Acta*. In press 2004.
- [11] Nicolai T, Randrianantoandro H, Prochazka F, Durand D. Viscoelastic relaxation of polyurethane at different stages of gel formation 2 : sol-gel transition dynamics. *Macromolecules.* 30, 5897-904 (1997).
- [12] Muthukumar M. Dynamics of polymeric fractals. *J Chem Phys.* 83(6), 3161-8 (1985).
- [13] Muthukumar M. Screening effect on viscoelasticity near the gel point. *Macromolecules.* 22(12), 4656-8 (1989).
- [14] Gottlieb M, Macosko C, Benjamin G, Meyers K, Merrill E. equilibrium modulus of model poly(diméthylsiloxane) networks. *Macromolecules.* 14, 1039-46 (1981).
- [15] Ventakaraman S, Coyne L, Chambon F, Gottlieb M, Winter H. Critical extent of reaction of a polydimethylsiloxane polymer network. *Polymer.* 30, 2222-6 (1989).
- [16] Adam M, Lairez D, Karpasas M, Gottlieb M. Static and dynamic properties of cross-linked poly(diméthylsiloxane) pregel clusters. *Macromolecules.* 30, 5920-9 (1997).

Modification des propriétés rhéologiques dans les écoulements forts

S. Bourrigaud, G. Marin, A. Poitou

*Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau ;
Laboratoire de Mécanique et Matériaux, Ecole Centrale de Nantes, Nantes*

Résumé : La modification sous cisaillement est une modification forte des propriétés rhéologiques qui touche principalement les polymères ramifiés de type polyéthylène basse densité. Notre étude part d'une constatation expérimentale à l'échelle du procédé de mise en forme en prenant comme exemple le filage. On définit des courbes d'étirage $F(v)$ dont on déduit la vitesse limite de tirage et la force correspondante. Ces courbes sont largement influencées par le passé thermomécanique appliqué pendant la phase de plastification du polymère. Une étude expérimentale a été menée au laboratoire en couplant un rhéomètre capillaire à précisaillement et un dispositif de tirage sur jonc. L'effet du précisaillement sur la force de tirage comme sur la vitesse limite est particulièrement évident. On peut d'ailleurs suivre le processus de recouvrance des propriétés dans le temps qui suit une cinétique singulière. En nous basant sur ces résultats et sur ceux de la littérature d'une part, ainsi que sur les récentes avancées dans le domaine de la dynamique moléculaire d'autre part, nous avons développé un modèle moléculaire qui prend en compte le désenchevêtrement des différentes populations de la distribution spectrale. Nous présentons une confrontation des prédictions de notre modèle avec les résultats expérimentaux. Nous montrons en particulier comment on peut expliquer certains résultats originaux.

Abstract : The shear modification is a strong modification of rheological properties which concerns mainly long chain branched polymers like LDPE. The starting point of our study lays on an experimental observation of this phenomenon on the processing scale. A laboratory scale approach using a preshearing capillary rheometer coupled with a rheotens device was performed. Experimental results show that relationships between the drawing speed and force are strongly affected by a preshearing process. We observed that initial properties can be recovered after an annealing period. We therefore studied the recovery kinetics according to the preshearing conditions. Results show a singular recovery kinetics describing some sigmoidal curves depending on the applied preshear strain. Thanks to our results and those from the literature, we developed a molecular model based on recent concepts in molecular dynamics. Finally we show that model predictions are in qualitative agreement with some original experimental results.

Mots-clés : modification sous cisaillement, désenchevêtrement, polymères ramifiés, PEBD

1. Introduction

Dans les procédés d'extrusion-couchage, extrusion-cast, filage ou gonflement de gaine, on est souvent confronté au problème d'extrapolation entre l'échelle du laboratoire et l'échelle industrielle. Une des explications de cette difficulté réside dans les différences entre les différents passés thermomécaniques que le matériau subit. En particulier, les polymères très ramifiés comme les PEBD voient leurs propriétés rhéologiques significativement modifiées par les conditions d'extrusion [1-3]. Cet effet est bien connu sous le nom de modification sous cisaillement, « shear modification » ou encore « shear refining » et a été caractérisé de manière exhaustive sur le plan expérimental [1,4]. Bien qu'il soit le plus souvent négligé, prendre en compte cet effet peut devenir primordial pour évaluer les propriétés rhéologiques pertinentes au moment de la phase de mise en forme. En effet, dans les procédés de mise en forme qui comportent des écoulements élongationnels forts, les propriétés rhéologiques peuvent jouer un rôle important en constituant parfois un frein à l'augmentation des vitesses de production.

2. Approche expérimentale

Pour quantifier convenablement le passé thermomécanique subi par le matériau au cours de sa plastification, nous avons choisi d'utiliser un dispositif original. Ce dernier est constitué d'un rhéomètre capillaire à précisaillement avec une géométrie de type Couette (Rheplast), couplé à un dispositif de tirage sur jonc (Rheotens). Ceci nous permet d'évaluer la modification des propriétés élongationnelles immédiatement après la phase de cisaillement. Nous avons réalisé 2 types d'essais différents : à vitesse de tirage variable (test rheotens classique) et un suivi dans le temps à vitesse de tirage constante.

2.1 Essais à vitesse de tirage variable

Ces essais permettent de mettre en évidence les variations de la vitesse limite et de la force de tirage après un précisaillement. On remarque sur la figure 1 que ces paramètres peuvent être affecté de manière très significative. On en conclut que les propriétés d'étirabilité et de tenue (« melt strength ») sont des grandeurs physiques modifiables. La répétition successive d'expériences de tirage à vitesse variable

permet de montrer le retour dans le temps à la courbe $F(v)$ correspondant aux matériaux non cisailés. Cette recouvrance des propriétés d'étréage prouve l'origine physique de ce phénomène.

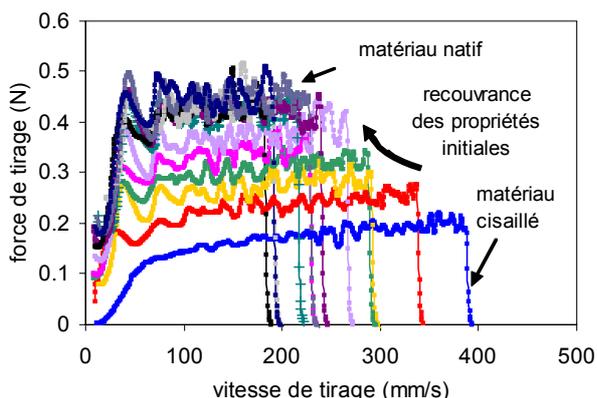


Figure 1 : Evolution de la courbe $F(v)$ en fonction du temps de repos après un précisaillement

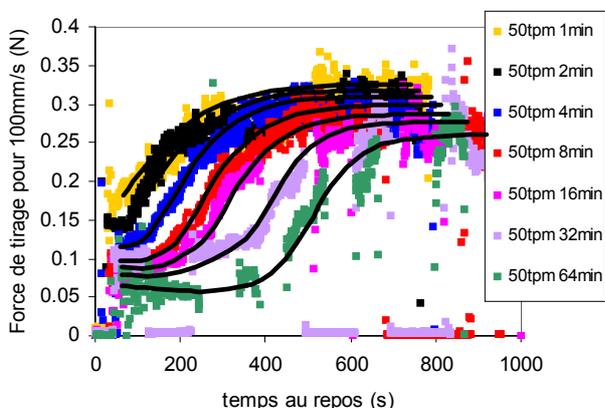


Figure 2 : Evolution de la force de tirage à vitesse constante en fonction du temps de repos après un précisaillement

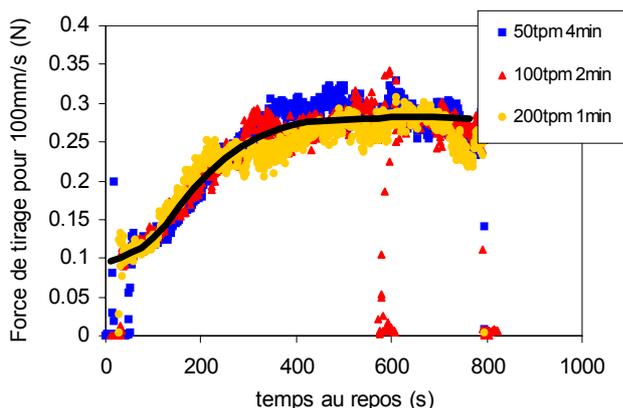


Figure 3 : Recouvrance des propriétés pour différentes conditions de précisaillement mais à déformation totale constante

2.2 Essais à vitesse de tirage constante

Pour suivre la recouvrance des propriétés avec le temps de repos dans le réservoir du rhéomètre capillaire, nous avons suivi le retour dans le temps de la force de tirage pour une vitesse constante de

100mm/s. Nous avons réalisé l'expérience pour plusieurs conditions de précisaillement différentes. La figure 2 représente l'évolution temporelle de la force de tirage pour une vitesse de tirage constante de 100mm/s et différentes durées de précisaillement de 1 à 64 minutes et un taux de cisaillement unique de $17s^{-1}$. A $t=0$ le cisaillement est interrompu et le matériau modifié relaxe au cours du temps. On constate sur la figure 2 que la force recouvre son niveau initial en suivant une cinétique singulière qui décrit des courbes en sigmoïdes. De plus nous avons pu constater que le retour dans le temps dépendait principalement de la déformation totale appliquée, plus que du taux de cisaillement (cf. figure 3). Ce dernier résultat est en contradiction avec l'approche théorique basée sur le modèle pom-pom développée par Bourrigaud et al. [5], ce modèle prévoyant une modification qui dépende du gradient de déformation. De plus nous pouvons remarquer que la cinétique de retour est relativement lente par rapport à la simple relaxation des contraintes. Ces essais confirment donc les essais décrits dans la littérature, en apportant des éléments originaux sur la recouvrance singulière des propriétés initiales.

3. Approche théorique

3.1 Le mécanisme de modification sous cisaillement

Les modèles classiques de dynamique moléculaire décrivent le phénomène de désenchevêtrement comme un processus de retraction de la chaîne sur elle-même de manière à recouvrer une densité curviligne d'équilibre en monomères entre points d'enchevêtrement. Ce processus est décrit par Doi et Edwards comme un phénomène local et extrêmement rapide devant les autres processus de relaxation (cf. figure 4). Notre présente approche consiste à revenir sur cette hypothèse qui n'est plus raisonnable dans le cas des polymères comportant des ramifications longues.

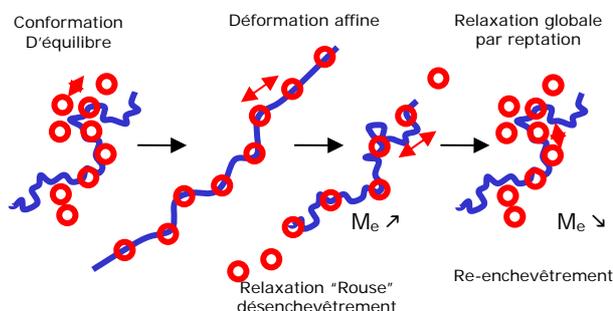


Figure 4 : Mécanismes de relaxation d'une macromolécule linéaire

Nous considérons que la rétraction de la chaîne interne ne peut se faire que lorsque les ramifications ont-elles mêmes relaxé, de sorte que le temps de

relaxation des segments internes d'une molécule ramifiée se fait sur une échelle de temps confondue avec celle de la reptation.

3.2 Dynamique de désenchevêtrement

Nous introduisons alors le désenchevêtrement comme un processus lent dont la dynamique est déterminé par l'équilibre des forces de tractions et de traînée s'exerçant sur la chaîne. En tenant compte de la déformation affine du réseau d'enchevêtrements, on aboutit à la relation

$$\frac{dN_e(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_{\text{Reptation}}} \frac{N_e^0}{N_e(t)} \left(\left| \underline{u}' \right| \cdot N_e^0 - N_e(t) \frac{\left| \underline{u}' \right|}{\left\langle \left| \underline{u}' \right|^{-1/2} \right\rangle} \right) \quad (1)$$

où $N_e(t)$ est le nombre de monomères entre enchevêtrement, N_e^0 sa valeur quand la chaîne est dans son état d'équilibre, τ_{terminal} le temps de relaxation terminal et \underline{u}' le vecteur bout à bout correspondant au segment de chaîne considéré. Pour tenir compte de la déformation de la chaîne, nous utilisons le tenseur de conformation $\underline{\underline{A}}$ défini par Marrucci dans [6]

$$\underline{\underline{A}}(t) = \langle \underline{u}' \cdot \underline{u}' \rangle \quad (2)$$

dont la dynamique est définie par l'équation

$$\frac{d}{dt} \underline{\underline{A}}(t) = \underline{\underline{K}} \cdot \underline{\underline{A}} + \underline{\underline{A}} \cdot \underline{\underline{K}}^T - \frac{1}{\tau_{\text{terminal}}} \left(\underline{\underline{A}} - \frac{1}{3} \underline{\underline{I}} \right) \quad (3)$$

où $\underline{\underline{K}}$ est la matrice des taux de déformation et $\underline{\underline{I}}$ le tenseur identité.

3.3 Expression de la contrainte

La contrainte s'exprime donc par le produit d'un terme de désenchevêtrement des chaînes et du tenseur de conformation

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = 3G_N^0 \left(\frac{N_e^0}{N_e(t)} \right)^2 \cdot \underline{\underline{A}} \quad (4)$$

Le tenseur $\underline{\underline{A}}$ tient compte de l'orientation et de l'étirement des chaînes alors que le terme $(N_e^0/N_e(t))^2$ rend compte de l'effet du désenchevêtrement sur le nombres de segments qui contribuent à la contrainte et sur la modification de leur constante de raideur induite par le désenchevêtrement.

3.4 Modification du temps de relaxation terminal

En première approximation nous faisons l'hypothèse selon laquelle le temps de relaxation terminal, correspondant à la relaxation globale de la chaîne, varie avec la masse en enchevêtrement selon la relation

$$\tau_{\text{terminal}}(t) = \tau_0 \left(\frac{N_e^0}{N_e(t)} \right)^\alpha \quad (5)$$

où $\alpha=1$. Cette hypothèse suit la définition du temps de relaxation par reptation proposée par de Gennes. Cependant le temps terminal peut être modifié par la présence de chaînes courtes qui favorisent les effets de dilution dynamique. Nous préférons toutefois la simplicité de l'équation (5) en première approche.

4. Résultats et discussion

4.1 Cisaillement transitoire

Pour décrire le comportement de matériaux complexes comme les PEBD, il convient d'utiliser un modèle multimode basé sur la distribution spectrale obtenue en spectroscopie mécanique. On utilise alors une loi d'additivité des contributions à la contrainte de chaque population de sorte que

$$\underline{\underline{\sigma}}(t) = 3 \sum G_i \left(\frac{N_{ei}^0}{N_{ei}(t)} \right)^2 \cdot \underline{\underline{A}}_i \quad (6)$$

dont les termes sont calculés avec les relations (1) à (5) en utilisant les temps de relaxation correspondants τ_i . Le modèle tel que nous l'avons écrit permet tout d'abord de rendre compte des évolutions transitoires de la contrainte tangentielle et de la première différence des contraintes normales telles qu'on peut les mesurer lors d'une expérience de cisaillement transitoire. On constate en particulier un accord tout à fait satisfaisant sur la hauteur et le moment du maximum sur N1 (cf. figure 5).

4.2 Elongation transitoire

Le retard que peut prendre le désenchevêtrement sur la déformation de la chaîne induit un étirement qui augmente fortement la contrainte. On retrouve alors le comportement rhéo-durcissant caractéristique des polymères ramifiés (cf. figure 6). On constate toutefois une déviation du modèle par rapport aux résultats expérimentaux sur la valeur de la viscosité élongationnelle stationnaire. Ceci peut être corrigé en tenant compte une limite d'extensibilité des chaînes (limite de désenchevêtrement) qui nécessite l'introduction de paramètres ajustables [7, 8].

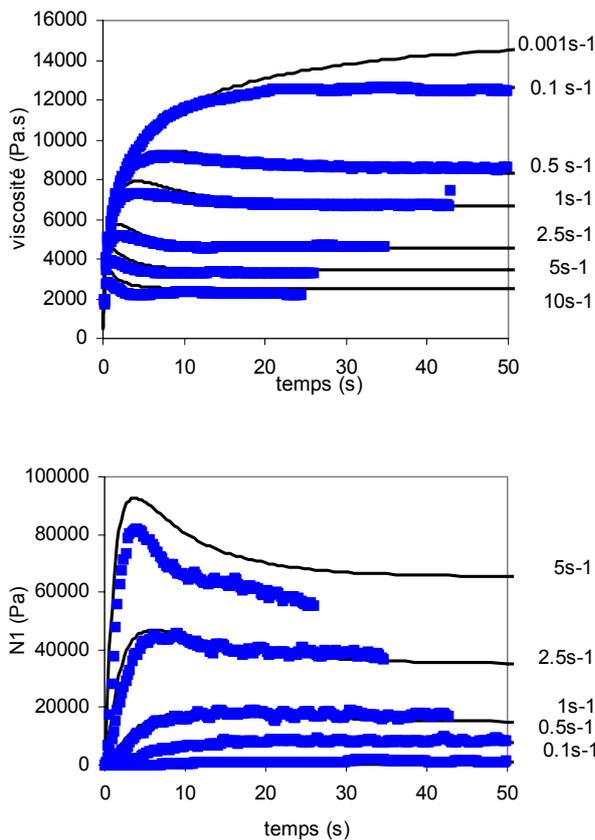


Figure 5 : Evolutions transitoires de la viscosité et de la première différence des contraintes normales en cisaillement plan

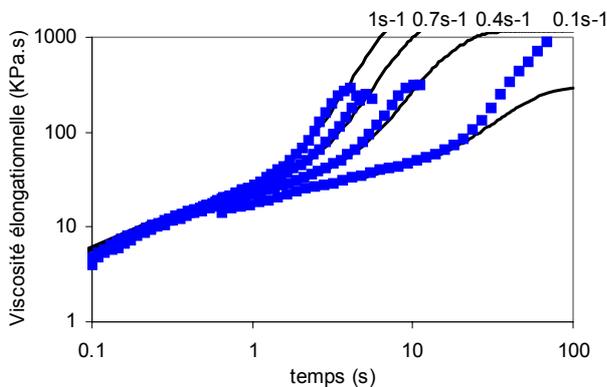


Figure 6 : Evolution transitoire de la viscosité élongationnelle

4.3 Lois d'échelle et recouvrance des propriétés initiales

Il est maintenant intéressant d'étudier comment le modèle permet de rendre compte de l'effet d'un précisaillement sur les propriétés rhéologiques. En particulier on peut considérer l'évolution de la densité d'enchevêtrement définie par le rapport $N_e^0/N_e(t)$ au cours d'une expérience de cisaillement suivie d'une phase de recouvrance. La figure 7 montre l'évolution de la densité d'enchevêtrement sous un écoulement stationnaire en fonction du nombre de Weissenberg We qui caractérise en quelque sorte la vitesse relative de l'écoulement. On constate alors que la densité d'enchevêtrement suit

une loi du type $N_e^0/N_e(\text{inf}) \propto We^{-1/3}$. Dans le cas où l'écoulement n'est pas établi, on observe un résultat surprenant qui tend à montrer que le désenchevêtrement continue après l'arrêt de l'écoulement. Le niveau de désenchevêtrement atteint à la fin du précisaillement dépend alors uniquement de la déformation totale appliquée, indépendamment du nombre de Weissenberg. La figure 8 montre la recouvrance de la densité d'enchevêtrement d'équilibre pour différentes déformations et différents We en fonction du temps adimensionnel que représente le nombre de Deborah $De = t/\tau_{\text{terminal}}$. A $De=0$ correspond l'arrêt du précisaillement. On peut alors constater que le modèle décrit des courbes sigmoïdes qui se superposent en fonction de la déformation appliquée au cours du précisaillement. Toutefois il convient de comparer les cinétiques de recouvrance expérimentales aux temps de la distribution spectrale. On remarque en particulier que la cinétique lente de recouvrance correspond à des temps de relaxation de l'ordre de la centaine de secondes. Cet ordre de grandeur correspond aux temps les plus longs de la distribution spectrale ce qui est une indication forte que c'est le désenchevêtrement des segments les plus internes des molécules les plus grandes et les plus ramifiées qui est à l'origine de la modification des propriétés rhéologiques induite sous écoulement.

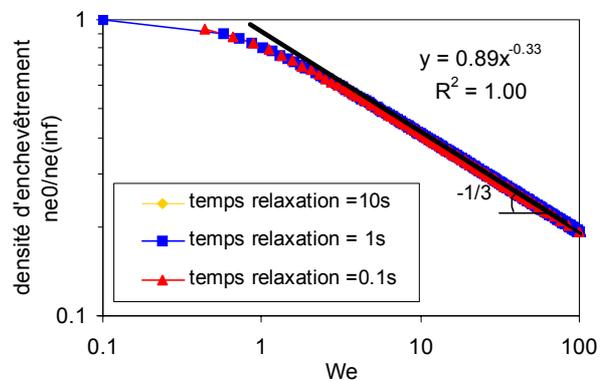


Figure 7 : Evolution de la densité d'enchevêtrement stationnaire sous cisaillement en fonction du nombre de Weissenberg We .

5 Conclusion

La modification des propriétés rhéologiques sous écoulement est un phénomène particulièrement sensible dans les procédés de mise en forme comportant un étirage. Ainsi le passé thermomécanique induit une perte du caractère élastique du matériau ce qui se traduit concrètement par un déplacement des courbes limites de formage sur le procédé. Notre étude expérimentale à l'échelle du laboratoire dans des conditions maîtrisées permet de mettre en évidence que le précisaillement peut

induire une modification des performances d'étirage très significative et d'autre part la recouvrance des propriétés initiales est lente et singulière. Une approche moléculaire en utilisant un modèle original sans paramètre ajustable donne des résultats en accord qualitatif avec ces observations. On en déduit que c'est le désenchevêtrement des segments les plus internes des molécules les plus grandes qui conduit à cette modification des propriétés rhéologiques.

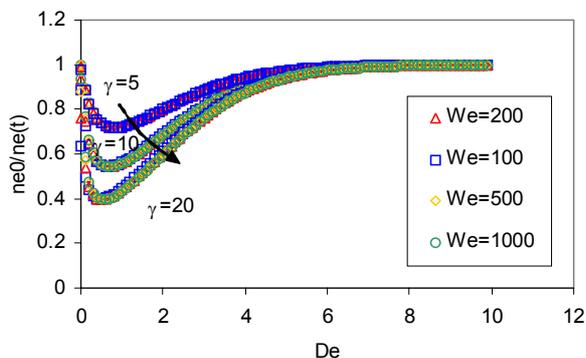


Figure 8 : Recouvrance de la densité d'enchevêtrement d'équilibre pour différents nombres de Weissenberg We dans le cas d'un écoulement non établi.

Remerciements

Les auteurs remercient la société ATOFINA pour le soutien financier et logistique qu'elle a apporté pour mener à bien cette étude.

-
- [1] Hanson, D.E., *Polym. Eng. Sci.*, 9, 405, (1969).
 - [2] Rudin, A. *Polym. Eng. Sci.*, 23, 422, (1983).
 - [3] Prichard, J. H.; Wissbrun K.F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 13, 233, (1969).
 - [4] Leblans, P. J. R.; Bastiaansen, C., *Macromolecules*, 22, 3312, (1989).
 - [5] Bourrigaud, S. ; Marin, G.; Poitou, A., *Macromolecules*, 36, 1388 (2003).
 - [6] Marrucci, G. ; Ianniruberto, G., *J. of Rheol.*, 47(1), 267-268 (2003).
 - [7] Wagner, M.H. ; Rubio, P. ;Bastian, H., *J. of Rheol.*, 45(6), 1387-1412 (2001).
 - [8] McLeish, T.C.B.. ;Larson, R.G., *J. of Rheol.*, 42(1), 81-109 (1998).

Caractérisation Rhéo-Optique des suspensions concentrées

Partie I – Transfert Radiatif.

Caton F., Baravian C., et Dillet J.

*Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée,
CNRS UMR 7563, 2 Avenue de la Forêt de Haye, B.P. 160,
54504 Vandoeuvre Cedex FRANCE*

Résumé : Les suspensions concentrées couramment rencontrées dans l'industrie sont généralement opaques à la lumière visible puisque leur échelle élémentaire d'organisation est de l'ordre du micron (cellules vivantes, feuillets d'argile, micelles alimentaires, émulsions, mousses,...). Si ces systèmes transmettent mal la lumière, ils la diffusent par contre de manière très efficace, fournissant un moyen peu coûteux de caractériser et d'étudier la microstructure de ces matériaux et leur évolution. Nous montrons qu'une approximation appropriée de l'équation du transfert radiatif permet de bien décrire la diffusion multiple incohérente de la lumière dans ces milieux. Nous validons d'abord cette approche sur des émulsions stables caractérisées par ailleurs en granulométrie standard (SALS). Ensuite, le potentiel expérimental de ce nouveau système de mesure est utilisé pour mesurer *en temps réel et in situ* l'évolution de la taille moyennée gouttelettes lors d'un procédé d'émulsification sous cisaillement dans un système concentré en volume à 50%.

Abstract : The concentrated suspensions commonly encountered in industries such as food processing, cosmetic, oil drilling or building industries are often opaque to visible light, since their internal organisation length scale is around the micron (e.g. living cells, clay sheets, paint pigments, micelles, emulsions,...). If those systems do not transmit light well, they are however very efficient at diffusing light in the medium, providing a way to study and characterize them and their evolution. We will first show that appropriate approximation to the radiative transfer equations allows an excellent description of the incoherent light diffusion in those mediums. This approach is validated using several industrial samples also characterized using standard SALS. This new system is then used to measure *dynamically and in situ* the evolution of the average droplet sizes during an shear-induced emulsification process.

Mots-clé : Rhéo-Optique, transfert radiatif. Diffusion de la lumière, suspensions concentrées, émulsification.

1. Introduction

Les vingt dernières années ont vu le développement de nouvelles techniques optiques permettant de sonder de façon non intrusive les milieux aléatoires, techniques comme la tomographie optique, la diffusion de la lumière aux petits angles (SALS), ou encore la spectroscopie par diffusion d'ondes (DWS) (cf [1-3]). Cet article présente un nouvel appareil permettant de mesurer la longueur de transport des photons dans un système concentré évoluant sous l'influence de contraintes extérieures, en temps réel et *in situ*.

Cet appareil a été conçu pour dépasser les limitations de la SALS et de la DWS. Ces techniques sont difficiles à utiliser dans les systèmes présentant une vitesse macroscopique car il est nécessaire de moyenniser les fluctuations spéculaires sur des temps suffisamment longs à une position donnée. D'autre part, leur utilisation sur des systèmes concentrés est particulièrement difficile puisqu'il faut connaître *a priori* le facteur de structure du milieu [3]. D'autre part, il est nécessaire pour l'utilisation de ces techniques que le système étudié soit ergodique, ce qui est rarement le cas puisque les suspensions concentrées ont généralement des comportements de gels faibles [4]. Enfin, ces milieux sont généralement opaques à la lumière pour des épaisseurs de quelques mm, ce qui

est un obstacle majeur à leur analyse par ces systèmes « standards » qui fonctionnent généralement en transmission.

Nous décrivons dans cet article un nouvel appareil de rhéo-optique conçu tout particulièrement pour mesurer la longueur de transport l_{TR} de la lumière dans un milieu aléatoire concentré et en évolution rapide, comme par exemple une solution eau-huile isovolume fortement cisailée en vue de son d'émulsification. Ce type d'étude est inaccessible aux systèmes décrits plus haut. Mieux, nous ne connaissons pas d'étude ayant obtenu l'évolution de la taille des gouttes au cours du temps dans une émulsion concentrée.

L'idée centrale de notre technique est, comme toute les techniques optiques précitées, d'utiliser la lumière comme sonde. La différence essentielle réside dans l'utilisation de la décroissance spatiale de la lumière rétro-diffusée pour l'évaluation de la longueur de transport.

Dans la première partie, nous décrivons les montages expérimentaux, les matériaux, ainsi que les méthodes d'analyse utilisés. Dans la deuxième partie, nous résumons les principaux résultats théoriques. Enfin, nous validons le système expérimental puis l'appliquons à l'émulsification d'une suspension eau-huile.

2. Système expérimental, matériaux et méthodes.

2.1 Système expérimental.

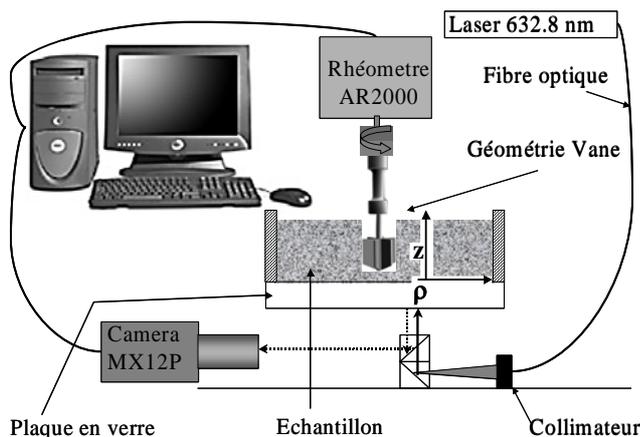


Fig. 1 : Système expérimental

Le système expérimental présenté figure 1 est composé tout d'abord d'un laser ($\lambda=632.8\text{nm}$, $\pm 3\%$, polarisation circulaire) transmis par fibre optique jusqu'à un collimateur permettant, grâce à un système de miroirs, de focaliser le faisceau sur la face supérieure de la plaque de verre. Ce dispositif est placé sur un rhéomètre AR2000 TA Instrument contrôlant à la fois le taux de rotation de la géométrie vane et sa distance à la plaque de verre. L'utilisation de cette géométrie permet de s'affranchir d'éventuels effets de glissement. Enfin, la lumière rétro-diffusée par le milieu est captée par une caméra numérique Adimec MX12P (1024^2 pixels, 12 bits, 30 images/s), qui est elle-même reliée à une carte d'acquisition numérique Imasys permettant un taux de transfert de 100Mo/s. Cette carte permet l'acquisition d'images et le contrôle ainsi que la synchronisation de la caméra avec le rhéomètre. Les expériences ont été réalisées dans une pièce climatisée à 20°C . En conséquence, le bruit de la caméra est resté constant à ± 1 niveau de gris.

2.2 Méthodes et procédures.

Pour les expériences au repos (sans vitesse macroscopique), plusieurs images successives sont moyennées pour diminuer le bruit des fluctuations spéculaires ainsi que le bruit numérique. Cette procédure n'était pas nécessaire pour les expériences sous cisaillement puisque les fluctuations spéculaires disparaissent. Le barycentre des niveaux de gris de l'image est ensuite calculé, puis une moyenne angulaire est effectuée en prenant ce barycentre comme origine des coordonnées polaires. On obtient alors la distribution radiale d'intensité moyenne qui peut être comparée aux courbes théoriques. L'ensemble de ces opérations est effectué grâce à un programme propriétaire en C++. Enfin, les ajustements de courbes sont effectués grâce à des méthodes classiques de minimisation.

2.3 Emulsions.

La validation du système expérimental a été effectuée sur trois émulsions industrielles différentes, préparées par Firmenich SA avec trois émulseurs différents. Les trois émulsions, notées STT063, STT046 et STT025 ont respectivement des fractions volumiques de (0.02,0.60,0.38), (0.03,0.60,0.37) et (0.04,0.50,0.46) en (émulseur, huile neobee, eau), avec comme émulseur respectivement du citrem, du solutol 80K et de la lécithine de riz. Les émulsions pures ont respectivement des fractions volumiques de 63.8%, 64.7% et 58.9%.

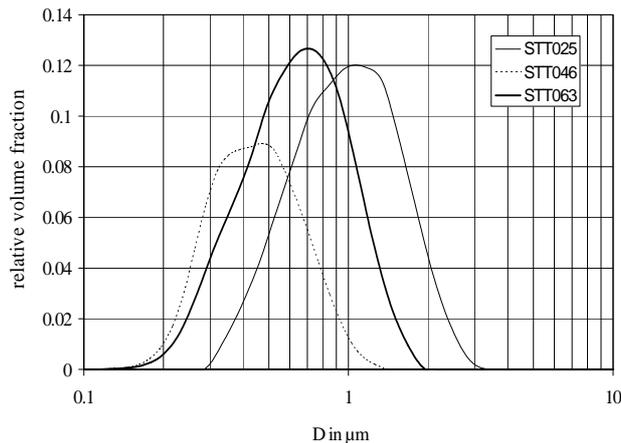


Fig 2 : Distribution de tailles des différentes émulsions.

La distribution des tailles de gouttes pour ces trois émulsions (figure 2) ont été déterminées par SALS au moyen d'un Mastersizer X (Malvern).

3. Eléments théoriques.

3.1 Propagation de la lumière en milieu aléatoire.

La modélisation de la propagation de la lumière en milieu aléatoire s'est considérablement développée du fait de son application aux différentes techniques présentées dans l'introduction, et en particulier grâce à sa possible application en médecine (tomographie optique). Cette propagation est modélisée, lorsqu'on peut négliger les effets de cohérence et de polarisation, par l'équation du transfert radiatif pour la radiance [5]. Dans certaines conditions, cette équation peut se réduire à une équation de diffusion pour la fluence avec des conditions de Robin aux frontières, la fluence étant l'intégrale sur tous les angles solides de la radiance. Haskell et al. [6] ont donné une solution approximée de ce problème en utilisant la condition de frontière extrapolée ainsi que la méthode des images.

Dans notre système où les différences d'indices sont faibles (eau/verre) et pour un milieu semi-infini non absorbant, on peut écrire la radiance rétro-diffusée comme [7]:

$$R(\rho) = \frac{1}{l_{TR}^2} \left(\frac{0.0398}{\left(1 + (\rho/l_{TR})^2\right)^{3/2}} - \frac{0.0928}{\left(5.444 + (\rho/l_{TR})^2\right)^{3/2}} + 0.0597 \left(\frac{1}{\left(1 + (\rho/l_{TR})^2\right)^{3/2}} - \frac{1}{\left(5.444 + (\rho/l_{TR})^2\right)^{3/2}} \right) \right) \quad (1)$$

La diffusion aléatoire de la lumière dans le milieu génère donc une dépendance spatiale de la lumière rétrodiffusée qui ne dépend que du paramètre l_{TR} appelé longueur de transport des photons. Il est donc possible de déterminer expérimentalement de façon simple et univoque cette longueur de transport. Il reste alors à relier la valeur et les variations éventuelles de cette grandeur aux grandeurs microscopiques caractéristiques du milieu.

3.2 Lien micro-macro : « Scattering » de la lumière par des particules sphériques.

Dans la suite, nous utiliserons le terme anglais « scattering » pour différencier la diffusion de la lumière au sens du transport aléatoire de la fluence et la « diffusion » (= « scattering ») d'une onde électromagnétique (OEM) par une particule. Ce scattering des OEM est décrit rigoureusement par la théorie de Mie dans le cas de suspensions très diluées monodisperses [8]. Dans notre cas, les suspensions étant polydisperses et concentrées, seules des approximations aux valeurs exactes peuvent être obtenues. Dans une première étape, nous négligeons l'effet des concentrations élevées pour calculer l'effet de la polydispersité.

Pour un histogramme comprenant N classes de particules, le coefficient de scattering moyen est simplement [9] :

$$\langle \mu \rangle = \sum_{i=1}^N n(i) C_{scat}(i) \mu_{scat}(i) \quad (2)$$

De la même façon, la fonction de phase s'écrit :

$$\langle P(\theta) \rangle = \frac{\sum_{i=1}^N P(\theta, i) \mu_{scat}(i)}{\sum_{i=1}^N \mu_{scat}(i)} \quad (3)$$

Où $C_{scat}(i)$, $n(i)$ et $P(\theta, i)$ sont respectivement la section efficace de scattering, la densité numérique et la fonction de phase pour les particules de la classe i . Nous considérons que ce milieu polydisperse est équivalent à un milieu monodisperse de taille $\langle a \rangle$ et de densité numérique $n(\langle a \rangle)$. Ces paramètres sont déterminés en inversant le problème de Mie, c'est à dire en résolvant avec la fonction de phase précédente l'équation :

$$n(\langle a \rangle) C_{scat}(\langle a \rangle) = \sum_{i=1}^N \mu_{scat}(i) \quad (4)$$

Cette approche nous permet de tenir compte des effets de densité élevées en appliquant à ce milieu

effectif la correction de Percus Yevick [10]. On obtient alors trois paramètres de scattering $C^{PY}_{scat}(i)$, $n^{PY}(i)$ et $P^{PY}(\theta, i)$ qui tiennent compte à la fois de la polydispersité et des effets de densité élevée.

4. Résultats expérimentaux.

Nous présentons tout d'abord la validation du système et des méthodes expérimentales grâce aux émulsions stables présentées en section 2.

4.1 Validation.

Dans toute cette partie, une épaisseur de milieu de 40mm a été utilisée, épaisseur permettant d'utiliser l'approximation du milieu semi-infini.

Dans un premier temps, nous comparons la courbe théorique (eq. 1) aux courbes d'intensité radiales obtenues pour chacune des trois émulsions pures STT063, STT046 et STT025. La différence principale entre ces trois émulsions est la taille moyenne des gouttelettes qui varie d'un facteur 4. Sur la figure 3, on observe un excellent accord théorie expérience. Comme le suggère la théorie, la courbe de rétrodiffusion normalisée par un facteur l_{TR}^2 est universelle pour $\rho/l_{TR} \geq 1$.

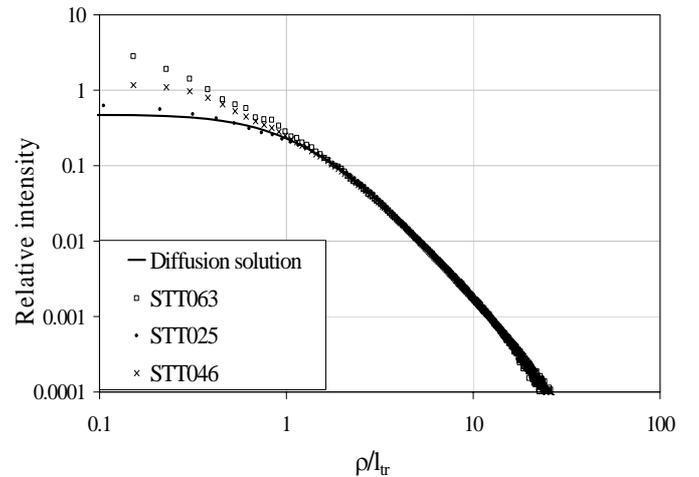


Fig 3 : Courbes d'intensité radiales pour les 3 émulsions

Afin de vérifier plus avant la validité de notre montage expérimental ainsi que de nos méthodes, nous avons effectué un ensemble de mesures de l_{TR} pour des dilutions successives des trois émulsions.

Sur la figure 4, nous avons tracé l'ensemble des courbes obtenues pour les dilutions successives de la STT063. L'accord est une fois de plus excellent pour $\rho/l_{TR} \geq 1$. Sur la figure 5, nous comparons les valeurs l_{TR} obtenue par notre méthode à différentes expressions théoriques. La droite correspond à la théorie de Mie polydisperse diluée, la courbe en pointillé au calcul de Percus-Yevick polydisperse en utilisant les données du fabricant pour l'indice optique de l'huile.

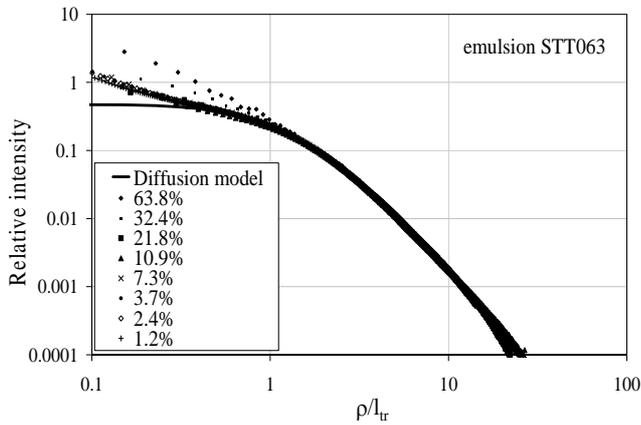


Fig 4 : Courbes d'intensité radiales pour plusieurs dilutions de l'émulsions STT063

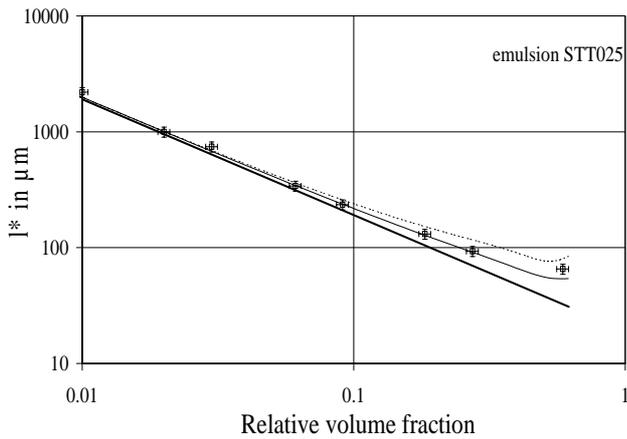


Fig 5 : Evolution de l_{TR} en fonction de la fraction volumique pour la STT025.

L'accord est bon jusqu'à environ 10% en fraction volumique. Cette déviation est relativement surprenante vu le faible nombre de paramètres ouverts. En effet, sur les trois paramètres de scattering, seuls les indices optiques ne sont pas déterminés de façon univoque (les fractions volumiques des suspensions ont été déterminées par mesures d'extrait sec). Or, la présence de quantités relativement importantes d'émulgateurs dans l'huile pourrait changer quelque peu son indice optique, comme peuvent le faire le sucre ou le sel dans l'eau. Nous avons donc augmenté l'indice de l'huile de 1% dans le calcul de Percus-Yievic, ce qui donne la courbe continue de la figure 5. Cette faible variation a de grands effets aux concentrations élevées, et permet de rendre compte de façon satisfaisante des écarts observés. Les mêmes observations ont été faites pour les deux autres émulsions, en particulier pour les écarts aux fortes concentrations.

L'ensemble de ces résultats montre non seulement la robustesse de notre méthode de détermination de l_{TR} , mais également sa sensibilité aux divers paramètres physiques microscopiques. Nous allons maintenant mettre en évidence son utilité dans l'étude ou le suivi des processus dynamiques dans les milieux aléatoires concentrés.

4.2 Application à l'émulsification sous cisaillement.

Nous avons effectué une expérience d'émulsification sous cisaillement d'une solution de 50% d'hexadécane, 48% d'eau et de 2% de dextrane modifié. Un taux de rotation constant de 100 rad/s est appliqué à la géométrie vane. Des images de la lumière rétrodiffusée par le milieu ont été enregistrée toutes les 30 minutes, l'expérience durant au total 2 jours. En fin d'expérience, nous avons prélevé quelques échantillons afin de comparer nos mesures avec la SALS (notés Malvern sur la figure 6). Ces comparaisons valident une fois de plus notre système.

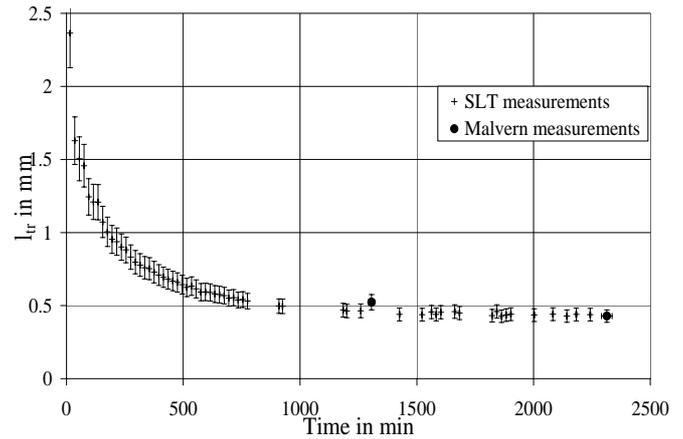


Fig 6 : Evolution temporelle de la longueur de transport dans l'émulsion.

Sur la figure 6, on observe clairement une décroissance de l_{TR} au cours du temps suivi d'une stabilisation. Comme ces expériences sont effectuées à fraction volumique et à rapport d'indice constant, le problème de Mie-PerCus-Yievic peut être inversé pour obtenir l'évolution temporelle de la taille moyenne des gouttes (figure 7).

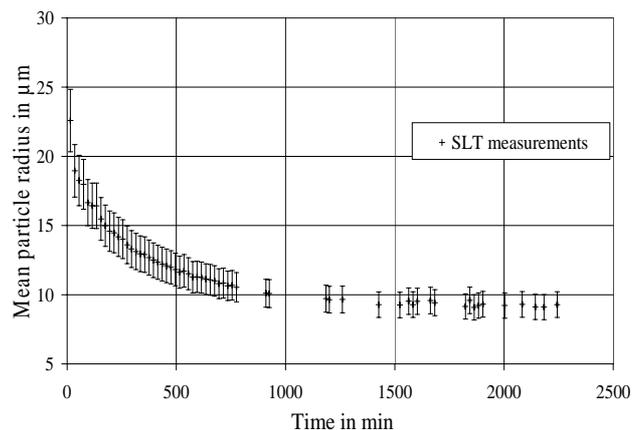


Fig 7 : Evolution temporelle de la taille moyenne des gouttes dans l'émulsion.

A notre connaissance, cette courbe d'évolution est la première à être obtenue pour une émulsion concentrée et devrait permettre de suivre et donc d'étudier les processus d'émulsification.

5. Conclusions.

Nous avons présenté dans cet article un nouvel appareil de rhéoptique permettant de mesurer en temps réel, sous écoulement et de façon non intrusive la longueur de transport de la lumière dans un milieu turbide très concentré en évolution. Après avoir montré la validité de nos mesures en les comparant à celles obtenues par une méthode classique de SALS, nous avons appliqué notre système à l'étude de l'émulsification sous cisaillement d'un mélange eau/huile concentré à 50%. Ceci nous a permis de mesurer pour la première fois l'évolution de la taille moyenne des gouttes dans une telle émulsion.

Nous pensons que cet outil est d'un intérêt considérable puisque, contrairement à ses prédécesseurs comme la DWS ou la DLS, il est beaucoup moins limité par les effets de concentration, de taille ou de propriétés optiques. En particulier, nous estimons qu'il peut être particulièrement utile pour l'étude ou le suivi d'émulsions concentrées, de mousses, de systèmes concentrés en réaction (prise du ciment) ou encore de tissus vivants in vivo.

Remerciements

Nous remercions S. Tupin, F. Vigouroux et A. Parker de Firmenich S.A. pour la préparation des échantillons et le support financier apporté.

Références bibliographiques

- [1] A.Ya. Polishchuk, T. Dolne, F. Liu and R.R. Alfano, *Averaged and most probable photon paths in random media*", J. Opt. Soc. Am. A 22:7, p. 430 (1997).
- [2] S.R. Arridge *Topical review: optical tomography in medical imaging*, Inverse Probl 15, p.R41 (1999).
- [3] L.F. Rojas-Ochoa, S. Romer, F. Scheffold and P. Schurtenberger *Diffusing wave spectroscopy and small-angle neutron scattering from concentrated colloidal suspensions*", Phys. Rev. E, 65, p 051403, (2002).
- [4] F. Scheffold, S.E. Skipetrovand, S. Romer and P. Schurtenberger *Diffusing-wave spectroscopy of nonergodic media*", Phys. Rev. E, 63, p.061404, (2001).
- [5] A. Ishimaru *Wave Propagation and Scattering in Random Media*", IEEE Press, Piscataway, New Jersey and Oxford University Press (1997).
- [6] R.C. Haskell, L.O. Svaasand, T.T. Tsay, TC Feng and S. McAdams *Boundary conditions for the diffusion equation in radiative J. Opt. Soc. Am. A*, 10:11, p.2727, (1994).
- [7] A. Kienle and M.S. Patterson *Improved solutions of the steady-state and the time-resolved diffusion equation for reflectance from a semi-infinite turbid medium.*", J. Opt. Soc. Am. A, 14:1, p.246 (1997).
- [8] C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, John Wiley and Sons (1983).

[9] J. R. Mourant, J.P. Freyer, A.H. Hielscher, A.A. Eick, D. Shen and T.M. Johnson *Mechanisms of light scattering from biological cells relevant to noninvasive optical-tissue diagnostics*, App Opt, 37:16, p3586, (1998).

[10] L. Tsang, J.A. Kong, K.H. Ding, C.O. Ao, *Scattering of Electromagnetic Waves, Volume II: Numerical Simulations*", John Wiley and Sons, (2001).

Caractérisation Rhéo-Optique des suspensions concentrées

Partie II - Granulo-Polarimétrie

Dillet J., Baravian C. et Caton F.

Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée,
CNRS UMR 7563, 2 Avenue de la Forêt de Haye, B.P. 160,
54504 Vandoeuvre Cedex FRANCE

Résumé : La diffusion de la polarisation de la lumière dans un milieu dense est très sensible à la taille moyenne des objets, à leur concentration et à leurs propriétés optiques. Elle permet donc en particulier de caractériser et suivre des modifications de structures, d'organisation ou de composition de systèmes concentrés en fonction du temps et des conditions externes (écoulement, température, pression, ...). Nous proposons ici de montrer comment un nouvel outil de polarimétrie, couplé à des simulations numériques, permet de caractériser (taille, concentration, indices optiques) divers systèmes concentrés.

Abstract : In this paper we present experimental results and Monte Carlo simulations about light diffusion in very turbid media. We use polarisation of light to extract information (size, concentration, optical indices) from two-dimensional Mueller matrices backscattered by concentrated colloidal suspensions.

Mots-clé : Polarimétrie, Diffusion multiple de la lumière, Suspension concentrée, Rhéo-optique.

1. Introduction

Cet article fait suite à la partie I "Transfert radiatif", où nous avons montré que le transport diffusif de la lumière non polarisée est entièrement contrôlé par un seul paramètre, appelé « longueur de transport » et noté l_{TR} . Ce paramètre, déterminé de façon particulièrement robuste grâce au nouvel outil que nous avons développé, est relié par la théorie de Mie à trois nombres adimensionnels caractéristiques des propriétés physiques microscopiques du milieu:

- Le paramètre de taille $x = 2\pi a N_m / \lambda$ où a est le rayon des objets diffusants et λ / N_m la longueur d'onde de la lumière dans le milieu suspendant.
- Le rapport d'indice optique entre les objets et la phase suspendante $m = N_p / N_m$.
- La fraction volumique en objets ϕ .

l_{TR} est donné par la relation (eq.1) dans laquelle g est le paramètre d'anisotropie et l_s la distance caractéristique entre deux événements de diffusion (Scattering) :

$$\frac{1}{l_{TR}} = \frac{1 - g(x, m, \phi)}{l_s(x, m, \phi)} + \frac{1}{l_a} \quad (1)$$

Connaissant deux de ces trois paramètres, une mesure de l_{TR} permet de déterminer le troisième. Nous montrerons dans cet article que l'étude de la propagation des états de polarisation permet de déterminer indépendamment au moins un paramètre supplémentaire. Après un préambule sur la représentation vectorielle d'une onde électromagnétique et le formalisme de Stokes, nous présentons le dispositif et les méthodes expérimentales. Nous décrivons ensuite

succinctement notre code de simulation numérique de la propagation de la lumière polarisée en milieu aléatoire. Enfin, ces simulations seront confrontées à quelques résultats expérimentaux afin de mettre en évidence la faisabilité de notre analyse.

Notons que par simplicité, les milieux considérés dans cette étude sont non absorbants $1/l_a = 0$.

2. Notions d'interaction lumière-matière

2.1 Onde électromagnétique plane et polarisation

Une onde électromagnétique plane (OEM) est caractérisée par un champ électrique et un champ magnétique perpendiculaires entre eux. La polarisation est alors définie par rapport au champ électrique. La fig.1 représente une polarisation verticale.

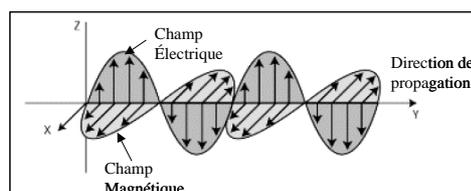


Fig.1 : Onde électromagnétique

Le champ électrique peut être représenté par deux composantes complexes ; l'une parallèle ($\vec{E}_{//}$) et l'autre perpendiculaire (\vec{E}_{\perp}) au plan de propagation. Le formalisme de Stokes (eq.2) est utilisé pour s'abstraire des nombres complexes et permet une décomposition de tous les états de polarisation sur une base réelle [1].

$$S = \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix} \equiv \begin{pmatrix} \langle |E_{//}|^2 + |E_{\perp}|^2 \rangle \\ \langle |E_{//}|^2 - |E_{\perp}|^2 \rangle \\ \langle E_{//}^* E_{\perp} + E_{//} E_{\perp}^* \rangle \\ i \langle E_{//}^* E_{\perp} - E_{//} E_{\perp}^* \rangle \end{pmatrix} \quad (2)$$

Tout état de polarisation peut donc être décomposé en combinaison linéaire des quatre états de polarisation représentés dans la fig.2.

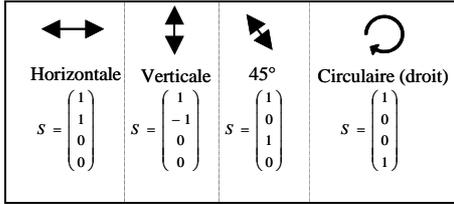


Fig.2 : Base vectoriel utilisée

2.2 Matrice de Mueller

Dans le formalisme de Stokes, toute interaction entre une OEM et un milieu (miroir, particule, suspension,...) est décrite par une matrice de passage de dimension 4x4. Cette matrice appelée matrice de Mueller, relie l'état de l'onde incidente S_i à l'état de l'onde de sortie S_s (eq.3).

$$S_s = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} & m_{13} & m_{14} \\ m_{21} & m_{22} & m_{23} & m_{24} \\ m_{31} & m_{32} & m_{33} & m_{34} \\ m_{41} & m_{42} & m_{43} & m_{44} \end{pmatrix} S_i \quad (3)$$

Cette matrice peut être déterminée expérimentalement en propageant dans le milieu chacun des quatre vecteurs propres (Fig 2) et en analysant sur cette même base propre la polarisation obtenue. Nous allons maintenant décrire le système expérimental ainsi que les méthodes utilisées pour mesurer en pratique cette matrice de Mueller pour des milieux aléatoires.

3. Expériences.

3.1 Milieux étudiés

Nous avons utilisé comme milieux aléatoires modèles quatre émulsions très stables préparées par Firmenich S.A.. Ces quatre émulsions, notées BC010, BC014, STT046 et STT025 sont composées respectivement des concentrations massiques (0.20, 0.40, 0.40), (0.30, 0.40, 0.30), (0.03, 0.60, 0.37) et (0.04, 0.50, 0.46) en (émulsifiant, huile d'indice $N_p=1.445$, eau d'indice $N_m=1.33$). Le paramètre optique de ces solutions est donc $m = N_p / N_m \approx 1.1$.

Ces différentes émulsions ont des granulométries différentes. La fig.4 présente les granulométries obtenues par Malvern MastersizerX et le tableau, fig.5, récapitule les tailles moyennes mesurées.

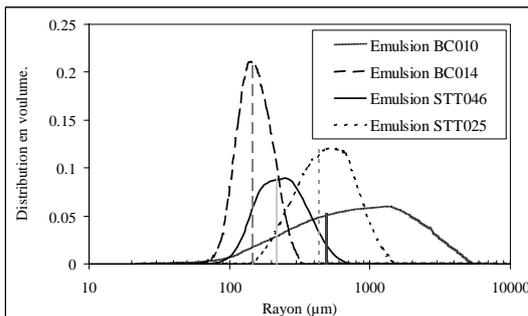


Fig.4 : Distributions émulsions

Malvern MastersizerX.	Rayon (nm) $a=D/3,2/2$	Paramètre de taille x
Emulsion BC014	140	2
Emulsion BC010	490	6
Emulsion STT046	220	3
Emulsion STT025	440	6

Fig.5 : Tailles moyennes

3.2 Dispositif expérimental

Le dispositif, fig.3, est constitué d'une source laser focalisée sur le milieu étudié (Diode He-Ne). Un miroir et une lame semi-transparente traités anti-reflet permettent d'étudier la tache rétrodiffusée par l'échantillon à analyser. L'acquisition est réalisée par une caméra numérique (1024x1024 pixels 12bits).

Le générateur est constitué d'un polariseur linéaire verticale suivit de deux retardeurs à cristaux liquide (LCR). Le générateur permet la sélection de la polarisation verticale G_1 $(1 \ 1 \ 0 \ 0)^T$, horizontale G_2 $(1 \ -1 \ 0 \ 0)^T$, circulaire gauche G_3 $(1 \ 0 \ 0 \ -1)^T$ et -45° G_4 $(1 \ 0 \ -1 \ 0)^T$. La matrice associée au générateur est donc de la forme (eq.4) :

$$M_g = (G_1; G_2; G_3; G_4) = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (4)$$

L'analyseur sélectionne la polarisation verticale A_1 $(1 \ 1 \ 0 \ 0)$, horizontale A_2 $(1 \ -1 \ 0 \ 0)$, circulaire droite A_3 $(1 \ 0 \ 0 \ 1)$ et -45° A_4 $(1 \ 0 \ -1 \ 0)$. La matrice associée à l'analyseur s'écrit (eq.5) :

$$M_a = \begin{pmatrix} A_1 \\ A_2 \\ A_3 \\ A_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 0 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (5)$$

La matrice de Mueller d'un miroir idéal est donnée par la relation (eq.6) :

$$M_m = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (6)$$

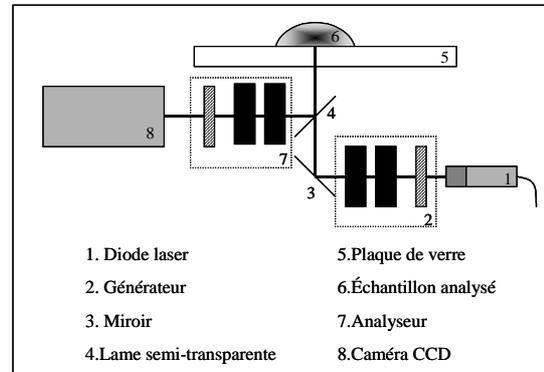


Fig.3 : Dispositif expérimental

3.3 Matrice des intensités

Les 4 états de l'analyseur et les 4 états de polarisation issus du générateur permettent l'acquisition de 16 images formant la matrice des intensités représentée sur la fig.6 (eq.7). L'image I_{ij} est obtenue à partir de l'état G_i du générateur et l'état A_j de l'analyseur.^{[2][3]}

$$M_{Intensité} = \begin{pmatrix} I_{11} & I_{12} & I_{13} & I_{14} \\ I_{21} & I_{22} & I_{23} & I_{24} \\ I_{31} & I_{32} & I_{33} & I_{34} \\ I_{41} & I_{42} & I_{43} & I_{44} \end{pmatrix} = M_a \cdot M_m \cdot M_{Milieu} \cdot M_m \cdot M_g \quad (7)$$

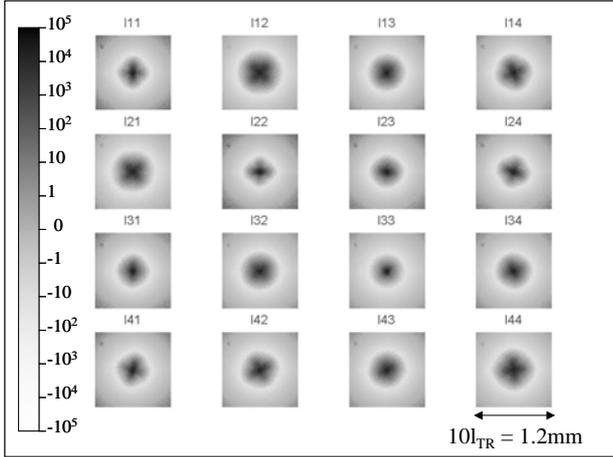


Fig.6 : Matrice des Intensités

Emulsion BC010 : $a=0.49\mu\text{m}$; $\phi=40\%$ ($x\approx 6$ et $m\approx 1.1$)

3.4 Matrice de Mueller expérimentale.

La matrice de Mueller du milieu étudié est donnée par la relation (eq.8) :

$$M_{Milieu} = M_m^{-1} \cdot M_a^{-1} \cdot M_{Intensité} \cdot M_g^{-1} \cdot M_m^{-1} \quad (8)$$

La matrice de Mueller de l'émulsion est représentée par la fig.7.

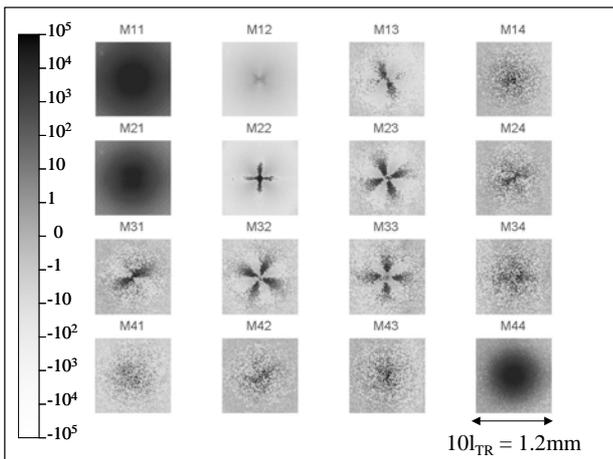


Fig.7 : Matrice de Mueller expérimentale obtenue à partir de la matrice intensité Fig.6 et de l'eq.8

Emulsion BC010 : $a=0.49\mu\text{m}$; $\phi=44\%$ ($x\approx 6$ et $m\approx 1.1$)

4. Simulation de Monté Carlo

Les analyses des matrices de Mueller expérimentales se feront par comparaison avec des simulations numériques indirectes de type Monté Carlo. Une

onde électromagnétique est assimilée à des millions de photons indépendants qui se propagent et diffusent d'objet en objet. Comme le montre la fig.8, après n diffusions le photon ressort du milieu.

La diffusion d'une onde plane sur une sphère, se traduit par une répartition d'intensité tout autour de la particule. La simulation de Monté Carlo interprète cette répartition d'intensité par une probabilité de diffusion (Scattering) du photon dans une direction donnée par deux angles θ et ϕ définis par rapport à sa direction incidente (fig.8).^{[4][5]}

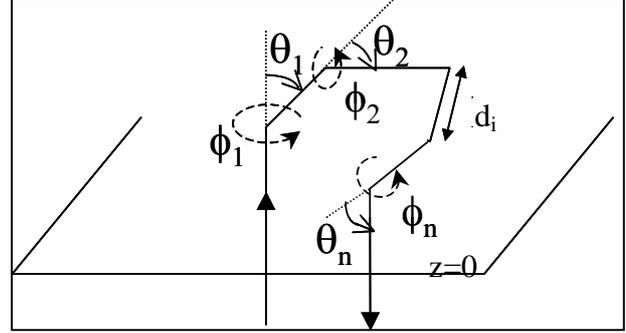


Fig.8 : Simulation de Monté Carlo

Un événement de diffusion i est défini par le tirage d'une distance entre deux événements de diffusion (Scattering) d_i et de deux angles de diffusion θ_i et ϕ_i .

La matrice de Mueller d'un événement de diffusion, $M(\theta)$, d'une particule sphérique (Rayon a , indice N_p) dans un milieu spécifié (indice N_m) à une longueur d'onde λ (c'est à dire pour une valeur de x et de m) est définie par les fonctions $a(\theta)$, $b(\theta)$, $d(\theta)$ et $e(\theta)$ données par la théorie de Mie (eq.9).^{[1][6]}

$$M_{x,m}(\theta) = \begin{pmatrix} a(\theta) & b(\theta) & 0 & 0 \\ b(\theta) & a(\theta) & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d(\theta) & -e(\theta) \\ 0 & 0 & e(\theta) & d(\theta) \end{pmatrix} \quad (9)$$

Le nouveau vecteur de Stokes du photon à la nouvelle position calculée avec d_i , θ_i et ϕ_i est donnée par (eq.10) :^[7]

$$S^i = M(\theta_i) R(\phi_i) S^{i-1} \quad (10)$$

Ou R est la matrice de rotation définie par (eq.11) :

$$R(\varphi) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(2\varphi) & \sin(2\varphi) & 0 \\ 0 & -\sin(2\varphi) & \cos(2\varphi) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (11)$$

La condition de sortie de l'échantillon est définie par $z \leq 0$. Seul les photons sortant quasi verticalement sont retenus : $0.9 \leq \cos(\theta_n) \leq 1$.

La simulation représentée par la fig.9 ($m=1.1$ et $x=6$), correspond à l'émulsion BC010. On observe de grandes similitudes avec la matrice expérimentale (fig.7).

La fig.10 ($m=1.1$ et $x=0.1$) illustre la diffusion de Rayleigh correspondant à de très petites particules. Elle témoigne de la diversité des éléments des matrices de Muller et de leur grande dépendance avec le paramètre de taille x . Les images des figures fig.9 et fig.10 ont été dimensionnées spatialement pour représenter une taille d'image de $10.l_{TR}$.

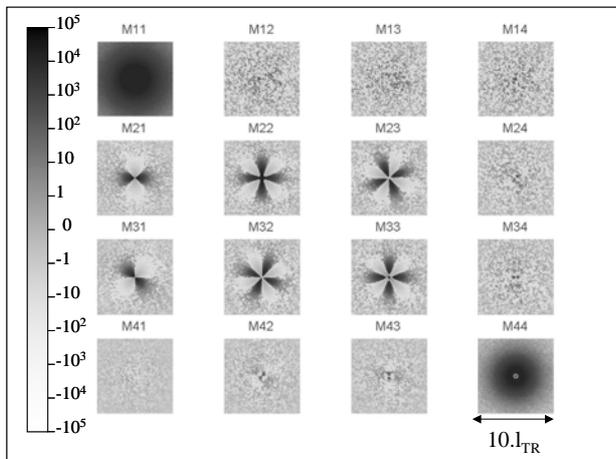


Fig.9 : Matrice de Mueller simulation
 $m=1.1$ et $x=6$

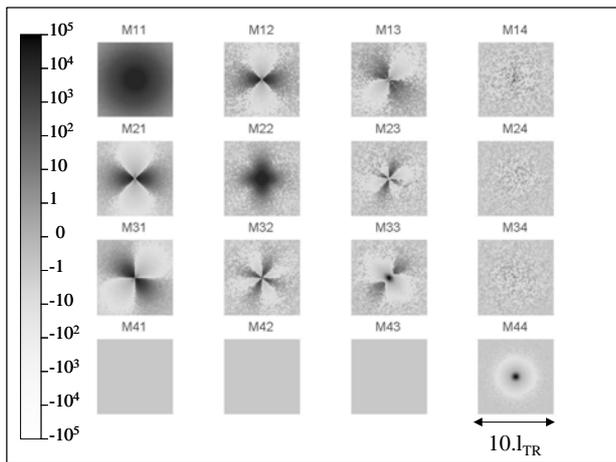


Fig.10 : Matrice de Mueller simulation
 $m=1.1$ et $x=0.1$

5. Confrontation entre les simulations et les expérimentations en Polarisation croisée

La matrice de Muller portant de nombreuses informations a priori redondantes (16 images...), nous nous intéressons ici uniquement à la polarisation « croisée », I_{12} (voir fig.6). Cette situation correspond à un vecteur de Stokes sortant avec une polarisation linéaire perpendiculaire (=croisée) à la polarisation linéaire du vecteur de Stokes entrant. Cette polarisation fait intervenir les quatre éléments situés en haut à gauche de la matrice de Mueller (eq.12).

$$I_{12} = (M_{11} - M_{12} + M_{21} - M_{22}) \quad (12)$$

La Fig.11, est une confrontation entre l'observation expérimentale (BC014) et la combinaison des matrices de Mueller de la simulation ($x=2$, $m=1.1$). Ces deux images de taille réelle identique sont en excellent accord.

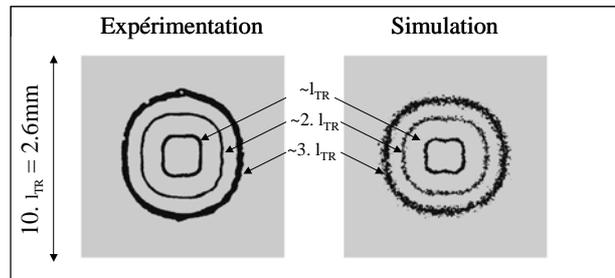


Fig.11 : Isocontours de I_{12} (polarisation croisée)
Expérimentation : Emulsion BC014 : $a=0.14\mu\text{m}$; $\phi=40\%$
Simulation : $x=2$ et $m=1.1$

Le principe d'étude retenu porte sur l'amplitude de la variation angulaire relative à un rayon fixé. La fig.12 montre des contours d'iso intensité pour deux systèmes composés de particule de taille différente. On s'aperçoit que l'amplitude des variations relatives sont dépendantes de la taille des objets diffusants présents dans l'échantillon.

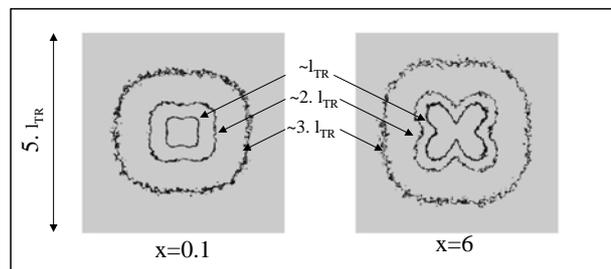


Fig.12 : Isocontours de I_{12} (polarisation croisée).
Deux simulations pour $m=1.1$ et x différents.

La fig.13 est une autre représentation de la confrontation entre l'expérience et la simulation présentée fig.11. Ce graphique montre les variations angulaires de l'intensité à différents rayons (l_{TR} , $1.5.l_{TR}$, $2.l_{TR}$ et $3.l_{TR}$). Les résultats expérimentaux sont en très bon accord avec les simulations de Monté Carlo. D'une part les valeurs moyennes d'intensité sont cohérentes et d'autre part les variations relatives d'intensité sont semblables entre l'expérience et les simulations. Ces variations d'amplitude sont une propriété particulièrement intéressante, puisqu'elle pourrait permettre de déterminer la valeur du paramètre de taille x .

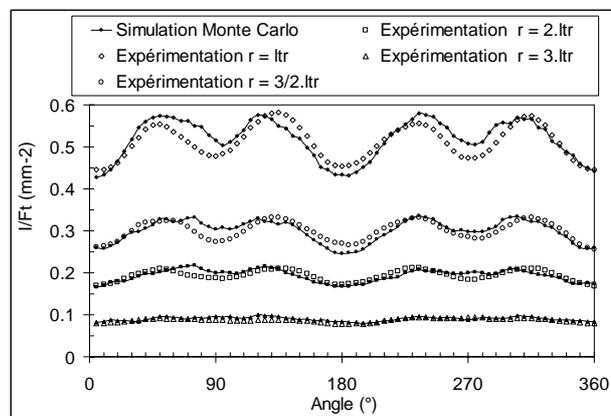


Fig.13 : Confrontation des variations radiales d'intensité
Expérimentation : Emulsion BC014 : $a=0.14\mu\text{m}$; $\phi=40\%$
Simulation : $x=2$ et $m=1.1$

Sur la fig.14, nous avons tracé l'évolution de cette amplitude en $r=l_{TR}$ pour trois émulsions et les simulations correspondantes ($m=1.1$), montrant un bon accord.

Une amélioration des résultats pourra être effectuée par un choix de miroir et lame semi transparente à maintien de polarisation et une calibration fine du dispositif expérimental. En effet, il a été observé que les matrices de Mueller du générateur et de l'analyseur ne sont pas idéales et introduisent des erreurs que l'on pourra prendre en compte.

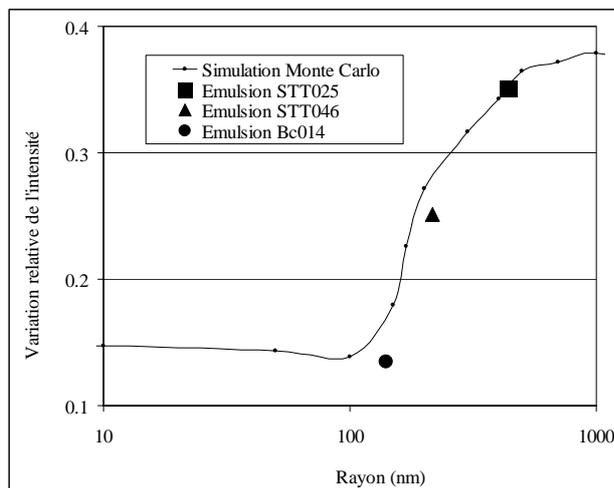


Fig.14 : Amplitude des variations relatives d'intensité en polarisation croisée (Simulation avec $m=1.1$)

6. Conclusion et perspectives

La matrice de Mueller rétro-diffusée d'un milieu aléatoire est porteuse d'un quantité considérable d'informations. Les expériences de propagation de lumière polarisée et leur comparaison avec les simulations de Monte Carlo présentées dans cet article montrent qu'il est possible de déterminer au moins deux des trois paramètres physiques décrivant un milieu aléatoire. En particulier nous pouvons déterminer, connaissant l'indice optique du milieu, à la fois la concentration et la taille moyenne du milieu suspendu.

Le prochain développement portera sur la recherche du ou des éléments de la matrice porteurs de l'information sur les propriétés optiques (paramètre m).

La principale application qui motive cette étude est l'observation de ces effets de polarisation en dynamique.

Un autre axe de développement très important portera sur l'analyse de matrices de Mueller d'éléments anisotropes et la prise en compte des effets de biréfringence.

Remerciements

Nous remercions S. Tupin, F. Vigouroux et A. Parker de Firmenich S.A. pour la préparation des échantillons et le support financier apporté.

Références bibliographiques

- [1] C. Bohren and D. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* (John Wiley and Sons, 1983).
- [2] J.M. Bueno, Polarimetry using liquid-crystal variable retarders: theory and calibration. *Appl.Opt.* 2, 216–222 (2000).
- [3] J.S. Baba, J.-R. Chung, A.H. DeLaughter, B.D. Cameron and G.L. Cote Development and calibration of an automated Mueller matrix polarization imaging system. *Journal of Biomedical Optics.* 7(3), 341–349 (July 2002)
- [4] X.D. Wang and L.V. Wang, Propagation of polarized light in birefringent turbid media: A Monte Carlo study. *Journal of Biomedical Optics.* 7(3), 279–290 (July 2002)
- [5] X.D. Wang and L.V. Wang. Polarized light propagation through scattering media: time-resolved Monte Carlo simulations and experiments. *Journal of Biomedical Optics.* 8(4), 608–617 (October 2003)
- [6] M.J. Rakovic and G.W. Kattawar. Theoretical analysis of polarization patterns from incoherent backscattering of light. *Appl.Opt.* 37, 3333–3338 (May 1998)
- [7] S. Bartel and A. H. Hielscher. Monte Carlo simulation of the diffuse backscattering Mueller matrix for highly scattering media. *Appl.Opt.* 39, 1580–1588 (2000).