



HAL
open science

Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères

Kaouther Ben Azouz

► **To cite this version:**

Kaouther Ben Azouz. Relation entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de dispersions de particules d'argile dans des dispersions de polymères. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. NNT : 2010MULH3194 . tel-00673467

HAL Id: tel-00673467

<https://theses.hal.science/tel-00673467>

Submitted on 23 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE
Laboratoire de Physique et Mécanique Textile, EAC 7189 CNRS-UHA

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG
Institut de Mécanique des Fluides et des Solides, CNRS-UDS

THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE HAUTE ALSACE

Discipline: Mécanique

par

Kaouther BEN AZOUZ AHMED

**Relations entre propriétés rhéologiques et structure
microscopique de dispersions de particules d'argile
dans des solutions de polymères**

Soutenue publiquement le 09/11/2010

JURY

Rapporteur	Albert MAGNIN	Laboratoire de Rhéologie/UJF - Grenoble
Rapporteur	Yves HOLL	ICS/ECPM/UDS- Strasbourg
Examineur	Basel HAIDAR	IS2M/UHA Mulhouse
Directeur de thèse	Dominique DUPUIS	LPMT/ENSISA/UHA-Mulhouse
Co Directeur de thèse	Karim BEKKOUR	IMFS/UDS- Strasbourg

REMERCIEMENTS

Cette thèse a été réalisée en codirection entre le laboratoire de Physique et Mécanique Textile (LPMI) de l'École Nationale Supérieure d'Ingénieur Sud Alsace (ENSISA) – Université de Haute Alsace (UHA) et l'Institut de Mécanique des Fluides et des Solides (IMFS) – Université de Strasbourg (UDS) dans le cadre d'une allocation de recherche ministérielle.

Mes premiers remerciements vont à mes deux directeurs de thèse Mlle. Dominique Dupuis professeur à l'ENSISA et Mr. Karim Bekkour, Maître de conférences HDR à l'UDS, qui ont été mes guides sur le sentier de la recherche et m'ont toujours soutenu et encouragé durant la durée de ma thèse.

Je remercie également l'ensemble des membres de mon jury qui ont accepté de juger ce travail. Il s'agit de Mr. Albert Magnin, directeur du laboratoire de rhéologie à l'Université Joseph Fourier, du Pr. Yves Holl directeur de recherche au CNRS, à l'Institut Charles Sadron (UDS) et de Mr. Bassel Haidar, Chargé de Recherches CNRS HDR à l'Institut de sciences des matériaux de Mulhouse (UHA).

Je remercie tout particulièrement Mr. Bassel Haidar responsable d'équipe dynamique Moléculaire et Renforcement, Mr. Arnaud PONCHE et Mme Marie-Paul HIRN pour leurs disponibilités et leur aide à réaliser et interpréter les mesures physico-chimiques au sein de l'IS2M.

Je pense également à mon collègue Mr. Adel Benchabaane qui m'a accompagné au début de ce travail et à tous mes collègues de l'IMFS et d'ENSISA... qui, d'une manière ou d'une autre ont joué un rôle certain dans l'accomplissement de cette œuvre.

Je dois associer à mes remerciements tous ceux qui ont pris part à nos discussions, mes amis, ainsi que l'ensemble des membres des deux laboratoires.

Il y a des personnes de très grande importance dans ma vie, qui m'accompagnent et qui me soutiennent tout le temps. Il s'agit de mes parents, mon époux et ma famille dont je ne pourrai mesurer leur apport dans l'accomplissement de cette formation. Je vous remercie infiniment.

Pour tous ceux dont les noms ne figurent pas sur cette liste et qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre sachent que leur apport n'a pas été vain. Je vous adresse tous mes sentiments de reconnaissance.

A mes chers parents et mon époux bien-aimé

Introduction générale

Les mélanges polymères/argiles présentent un grand intérêt en raison de leurs applications étendues dans l'industrie qui ne cessent de croître. Le polymère qui fait l'objet de ce travail est le "*carboxymethylcellulose (CMC)*" et l'argile est connue sous le nom de "*bentonite*". Par ailleurs, l'ajout d'argile aux solutions de polymères provoque une modification importante des propriétés rhéologiques des fluides. En général, les lois de comportement de ces matériaux se révèlent complexes en raison de leur caractère rhéofluidifiant à seuil et de leur comportement viscoélastique. La détermination des propriétés rhéologiques des dispersions CMC/Bentonite, ainsi que la compréhension des interactions de nature microscopique et physicochimique de ces systèmes colloïdaux sont des éléments primordiaux pour adapter la composition du fluide aux conditions industrielles.

L'objectif principal de ce travail est de caractériser les propriétés rhéologiques des solutions de polymère/argile, et d'apporter des explications quant aux effets de plusieurs paramètres externes tels que la température et le pH. Nous souhaitons par ce travail, apporter de nouvelles informations concernant ces fluides complexes.

Notre travail, se compose principalement de cinq chapitres :

Chapitre I : Généralités sur la rhéologie. Ce chapitre est dédié aux notions générales de rhéologie. Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la rhéologie des matériaux fluides, notamment le comportement des fluides en écoulement de cisaillement permanent et oscillatoire. En second lieu notre intérêt se portera sur les dispositifs expérimentaux et les différents problèmes rencontrés en rhéologie expérimentale.

Chapitre II : Consacré à la *rhéologie des solutions aqueuses de CMC*. Il est composé de deux parties principales: La première est une bibliographie sur le CMC. La deuxième partie est dédiée à l'étude expérimentale des solutions aqueuses de CMC pour plusieurs concentrations et trois masses molaires différentes.

Chapitre III: Ce chapitre décrit la *rhéologie des suspensions de bentonite*. Il est de même composé d'une partie bibliographie sur la bentonite et d'une deuxième partie sur l'étude expérimentale des suspensions de bentonite dans l'eau.

L'étude et la compréhension des caractéristiques rhéologiques d'une part des solutions aqueuses de CMC et d'autre part des suspensions de bentonite dans l'eau, facilitera par la suite l'étude des mélanges CMC/Bentonite/eau.

Chapitre IV: Ce chapitre est une étude complète de *la rhéologie des suspensions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC*. On a gardé une seule concentration de bentonite et fait varier les concentrations et les masses molaires de CMC. Cette étude sera complétée par une visualisation microscopique et une étude physicochimique à travers des essais de BET, d'ATG et de DRX, afin de comprendre l'origine microscopique du comportement rhéologique de nos mélanges.

Chapitre V: S'il est de nos jours simple de trouver des travaux sur les mélanges CMC/argile, il n'en est pas de même pour ce qui de l'étude de l'effet de la température et du pH sur les propriétés rhéologique de ces mélanges. Le dernier chapitre est consacré à *l'étude de l'influence de la température et du pH sur les propriétés rhéologiques des différents systèmes*, notamment des dispersions de CMC/Bentonite.

Enfin en conclusion, nous rappellerons l'essentiel des résultats obtenus et nous proposerons des perspectives de notre étude.

Chapitre 1:

Généralités sur la

Rhéologie

Introduction	5
1. Rhéologie des solutions et suspensions	6
1.1 Ecoulement de cisaillement permanent	6
1.2 Comportement Newtonien	7
1.3 Comportement non Newtonien	7
1.3.1 Comportements rhéofluidifiant et rhéoépaississant	7
1.3.2 Seuil d'écoulement	8
1.3.3 Modèles rhéologiques	8
1.4 Viscoélasticité	10
1.4.1 Cisaillement oscillatoire	10
1.5 Fluage – Recouvrance	15
2. Rhéométrie, dispositifs expérimentaux	17
2.1 Introduction	17
2.2 Rhéomètre AR 2000 (TA Instrument)	19
2.3 Rhéoscope 1 (Thermo Haake)	19
2.4 Homogénéité de l'écoulement	21

2.5 Evaporation	22
2.6 Hétérogénéité du fluide	23
2.7 Glissement	23
2.8 Effet inertiel	24
2.9 Autres techniques de mesure en rhéométrie	25
Conclusion	27

Introduction

La rhéologie est la science des déformations et écoulements de la matière, des contraintes qui en résultent et des efforts qu'il faut appliquer pour les obtenir [1]. L'objet de la rhéologie est de déterminer les contraintes et les déformations en chaque point d'un milieu [2].

Son domaine d'application couvre l'ensemble des fluides complexes, tels que les polymères, les suspensions colloïdales, les émulsions et les tensioactifs. Il est nécessaire de connaître le comportement de ces matières pour leur mise en oeuvre.

1. Rhéologie des solutions et suspensions

1.1 Ecoulement de cisaillement permanent

Dans un écoulement de cisaillement simple, le fluide est placé entre deux plans parallèles distants de "e", dont l'un est en translation par rapport à l'autre (fig. 1.1).

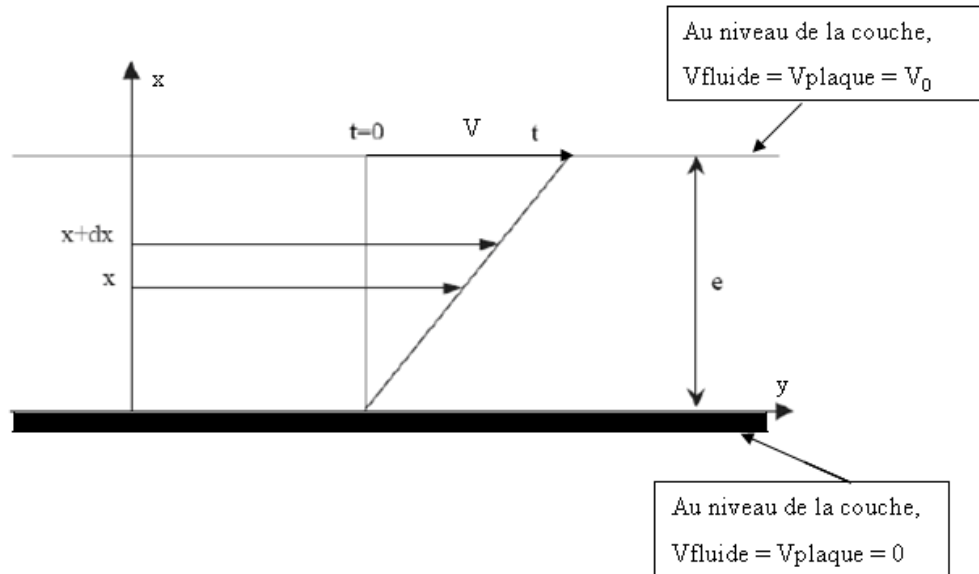


Figure 1.1: Schéma de l'écoulement de cisaillement simple

Pour schématiser l'écoulement, on pose les hypothèses suivantes:

L'écoulement est laminaire ; les couches de fluide glissent les unes sur les autres.

Le matériau est assimilé à une superposition de couches adjacentes, d'une très faible épaisseur.

Considérons un élément de volume infinitésimal situé à l'instant $t = 0$ à une distance x du plan fixe. A un instant t , cet élément de volume aura parcouru la distance $u(x,t)$. On définit V la vitesse (m/s)

$$V = \frac{\partial u}{\partial t} \quad (1.1)$$

La vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) est définie par la relation suivante:

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial V}{\partial x} \quad (1.2)$$

Elle dépend de la vitesse de déplacement du plan mobile et de l'épaisseur "e" cisailée. Si e est faible, il est possible d'atteindre des vitesses de cisaillement élevées, même avec V faible. D'autre part, la couche de matériau immédiatement en contact avec le plan fixe a une vitesse nulle, et la couche en contact avec le plan mobile a une vitesse V : c'est l'hypothèse de non-glissement à la paroi :

1.2 Comportement Newtonien

Le comportement rhéologique des solutions et suspensions dépend largement de leur concentration et de la nature de la matière qui les constitue. Il peut varier d'un comportement Newtonien à un comportement plus complexe.

Une solution ou une suspension est dite diluée si les particules sont suffisamment éloignées les unes des autres pour qu'on puisse négliger les interactions entre elles. Ces particules suivent un mouvement indépendant décrit expérimentalement par Perrin [3] et théoriquement par Einstein [4].

Viscosité de cisaillement

La viscosité est la grandeur la plus couramment utilisée pour décrire le comportement d'un fluide. C'est une propriété intrinsèque du matériau [5]. Le fluide est placé entre deux plans parallèles d'aire S . Une force \vec{F} est exercée sur le plan supérieur.

La contrainte tangentielle de cisaillement est $\tau = \frac{F}{S}$. Le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ est donné par $\frac{V}{e} = \dot{\gamma}$

τ et $\dot{\gamma}$ sont reliés par $\tau = \eta \dot{\gamma}$ où η (Pa.s) est la viscosité de cisaillement (loi de Newton).

Un fluide est dit Newtonien si sa viscosité dynamique « η » est indépendante de la contrainte appliquée et de la durée de cisaillement.

Quand le fluide est non-Newtonien, la viscosité n'est plus indépendante du taux de cisaillement.

Il existe un grand nombre de fluides très couramment utilisés qui ont un comportement sous écoulement plus complexe. Dans le cas des suspensions d'argile, lorsque la concentration en particules augmente, l'interaction particule – particule augmente. Les particules s'organisent en agrégats, susceptibles de se déformer ou de s'orienter sous l'effet des forces hydrodynamiques. La rhéologie permet de caractériser ces fluides et d'en déduire des hypothèses de structuration.

1.3 Comportement non Newtonien

1.3.1 Comportements rhéofluidifiant et rhéoépaississant

Très souvent, dans les solutions de polymère ou les suspensions, la viscosité diminue quand le cisaillement auquel est soumis le fluide croît. Ce comportement est dit rhéofluidifiant. Ce phénomène peut être dû, dans le cas des suspensions à l'orientation des entités en suspension dans le sens de l'écoulement ou leur réorganisation sous l'effet du cisaillement. Dans le cas des solutions, cela peut être dû à un alignement de molécules anisotropes dans le sens de l'écoulement ou à une destruction de structures moléculaires [6]. Le rhéoépaississement est le comportement opposé à la

rhéofluidification et correspond à une augmentation de la viscosité lorsque la contrainte de cisaillement augmente.

Dans la plupart des cas connus, le comportement rhéoépaississant n'est observé que sur une gamme limitée de taux de cisaillement. Le fluide possède également un comportement rhéofluidifiant à des taux de cisaillement plus faibles.

1.3.2 Seuil d'écoulement

La contrainte appliquée doit dépasser une valeur critique τ_0 , appelée contrainte seuil pour que l'écoulement commence à se produire. De nombreux auteurs ont précisé cette notion de contrainte seuil [7][8] [9][10].

1.3.3 Modèles rhéologiques

Le comportement rhéologique des fluides peut être décrit par plusieurs modèles. Ces modèles décrivent les comportements des fluides complexes à l'aide des fonctions $\tau(\dot{\gamma})$ ou $\dot{\gamma}(\tau)$ permettant de définir la viscosité non Newtonienne sous la forme: $\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$

$$\text{ou } \eta(\tau) = \frac{\tau}{\dot{\gamma}(\tau)}$$

"Il est important de supposer que tout comportement rhéologique n'est stationnaire qu'à l'échelle macroscopique puisqu'il résulte d'un équilibre dynamique entre au moins deux processus antagonistes. L'un est responsable de la formation des structures, l'autre de leur rupture. Il en est de même pour le cas d'agrégation-désagrégation ou de floculation-défloculation dans le cas des dispersions des particules, et même d'orientation-désorientation dans le cas des suspensions de fibres ou des systèmes macromoléculaires" [11].

Les modèles les plus couramment utilisés sont :

Modèles sans contrainte seuil

Oswald-de-Waele (1925) : c'est une loi de puissance, décrite par les relations :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \tag{1.3}$$

où k représente la consistance du fluide et n l'indice de fluidification.

Cette loi décrit le cas des fluides à comportement indépendant du temps, qui peuvent présenter un comportement rhéofluidifiant ou rhéoépaississant. Lorsque

$n < 1$ (rhéofluidification) η décroît quand $\dot{\gamma}$ croît. Dans le cas contraire quand, $n > 1$ (rhéoépaississement), η croît avec $\dot{\gamma}$. Pour $n=1$, on retrouve le fluide Newtonien.

Modèle de Cross (1965) [12] : Ce modèle, comme celui de Carreau-Yassuda [13], tient compte des limites du comportement rhéologique [6] [13]. Aux faibles contraintes de cisaillement, on observe généralement un comportement Newtonien, avec un plateau de viscosité appelée viscosité à cisaillement nul et désignée par « η_0 » (Pa.s). Aux cisaillements élevés, un deuxième plateau apparaît et la viscosité est appelé viscosité à cisaillement infini désignée par « η_∞ » (Pa.s).

Le modèle de Cross s'écrit :

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_0 - \eta_\infty} = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^n} \quad (1.4)$$

où λ et n sont des constantes; λ est un temps caractéristique de relaxation. η_0 et η_∞ sont les viscosités respectives à cisaillement nul et infini.

Modèles avec contrainte seuil

Les fluides à seuil sont des matériaux qui se comportent comme un solide si la contrainte appliquée est inférieure à la contrainte seuil (τ_0). Au delà de cette contrainte seuil, ils commencent à s'écouler.

Modèle de Herschel-Bulkley (1926): il est décrit par la loi:

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (1.5)$$

où k est la consistance du fluide et n l'indice d'écoulement. Si $n < 1$ le fluide est rhéofluidifiant et si $n > 1$ le fluide est rhéoépaississant

Modèle de Bingham (1922): La représentation la plus simple d'un fluide à seuil est le « modèle de Bingham »

$$\tau = \tau_0 + \eta_{pl} \dot{\gamma} \quad (1.6)$$

où η_{pl} est la viscosité plastique.

La figure 1.2, représente les rhéogrammes (courbes τ en fonction de $\dot{\gamma}$) pour les différents comportements usuels décrits ci-dessus.

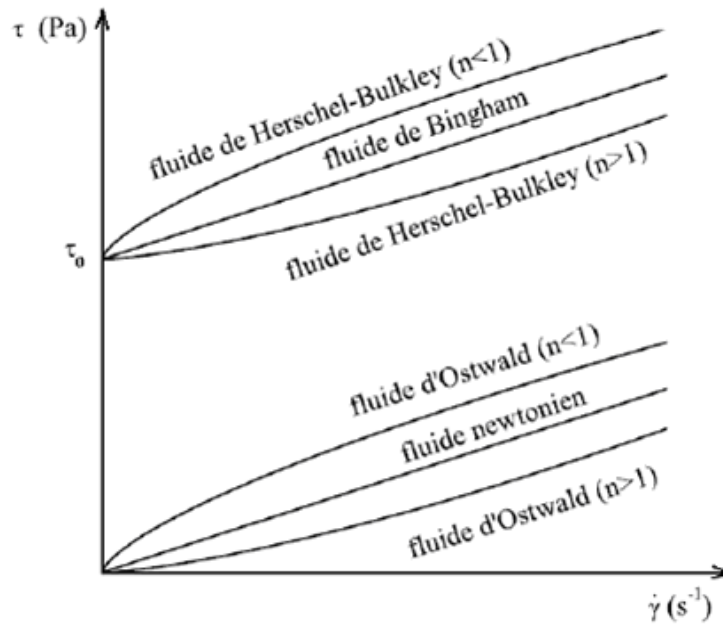


Figure 1.2 : Lois de comportement rhéologique usuelles [14]

1.4 Viscoélasticité

Le caractère viscoélastique est un comportement non-Newtonien très important et très fréquent dans les solutions de polymères. La réponse du fluide à une déformation présente à la fois un aspect élastique (contrainte proportionnelle à la déformation) et un aspect visqueux (contrainte proportionnelle à la vitesse de déformation).

Dans le premier cas, le temps caractéristique de la sollicitation est inférieur à un temps caractéristique du matériau ; les composants élémentaires n'ont pas le temps de se déformer de manière importante et on observe une réponse élastique. Lorsque le temps de sollicitation est plus grand que le temps caractéristique du matériau, la réponse est de type visqueux

Dans ce paragraphe, les propriétés du fluide de Maxwell et du solide de Kelvin-Voigt seront étudiées, puis nous expliciterons le modèle de comportement viscoélastique par la caractérisation à l'aide de deux types d'essais : les essais en oscillation et les essais de fluage.

1.4.1 Cisaillement oscillatoire

Dans un écoulement de cisaillement oscillatoire, on applique une déformation (ou une contrainte) sinusoïdale de pulsation ω . On mesure une contrainte (ou une déformation) elle-même sinusoïdale de pulsation ω dans la mesure où l'amplitude de la sollicitation est faible. Si la déformation est de la forme :

$$\gamma = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (1.7)$$

La réponse en contrainte s'écrit, dans le domaine linéaire

$$\tau = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)} \quad (1.8)$$

δ étant l'angle de perte.

Le module de cisaillement complexe G^* est défini par :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = G' + iG'' \quad (1.9)$$

On a $\tan \delta = \frac{G''}{G'}$

G' représente la partie réelle de G^* . C'est le module de conservation et il caractérise la réponse en phase avec la déformation. Il est associé à la réponse élastique.

G'' , est la partie imaginaire de G^* , c'est le module de perte. Il est en quadrature de phase avec la déformation et caractérise la réponse visqueuse.

La viscosité complexe η^* est définie par :

$\tau(t) = \eta^* \dot{\gamma}$ et

$$\eta^* = \frac{\tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 i \omega e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0 e^{i\delta}}{i \omega \gamma_0} = \frac{1}{i \omega} G^* \quad (1.10)$$

η^* s'écrit alors d'après les équations (1.9) et (1.10) :

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta'' \Rightarrow \begin{pmatrix} \eta' = \frac{G''}{\omega} \\ \eta'' = \frac{G'}{\omega} \end{pmatrix} \quad (1.11)$$

Modèle de Maxwell :

Le modèle de Maxwell représente un fluide viscoélastique et il est schématisé par un ressort idéal de raideur G_M et un amortisseur idéal de constante η_M montés en série pour simuler le comportement élastique et la viscosité (fig. 1.3). L'amortisseur obéit à la loi de Newton et le ressort à celle de Hooke (eq. 1.9). C'est-à-dire que la contrainte est reliée à la déformation par l'équation :

$$\tau = G_m \gamma \quad (1.12)$$

Les déformations et les vitesses s'ajoutent et les contraintes se conservent.

$$\begin{pmatrix} \tau(t) = \tau_r(t) = \tau_a(t) \\ \gamma(t) = \gamma_r(t) + \gamma_a(t) \end{pmatrix} \Rightarrow \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\gamma_r}{dt} + \frac{d\gamma_p}{dt}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{E_M} \frac{d\tau}{dt} + \frac{\tau(t)}{\eta_M} \quad (1.13)$$

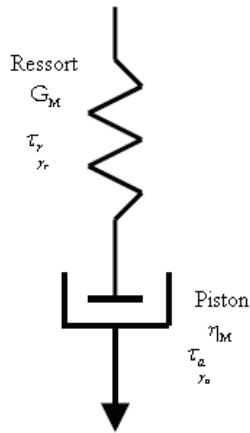


Figure 1.3 : Modèle de Maxwell

Les modules G' et G'' , sont donnés par :

$$\left(\begin{array}{l} \frac{G'}{G_M} = \frac{\omega^2 t_r^2}{1 + \omega^2 t_r^2} \\ \frac{G''}{G_M} = \frac{\omega t_r}{1 + \omega^2 t_r^2} \end{array} \right) \quad (1.14)$$

Où t_r , le temps de relaxation est défini par : $t_r = \frac{\eta^*}{G_M}$

La figure 1.4 représente G' et G'' en fonction de ω [15].

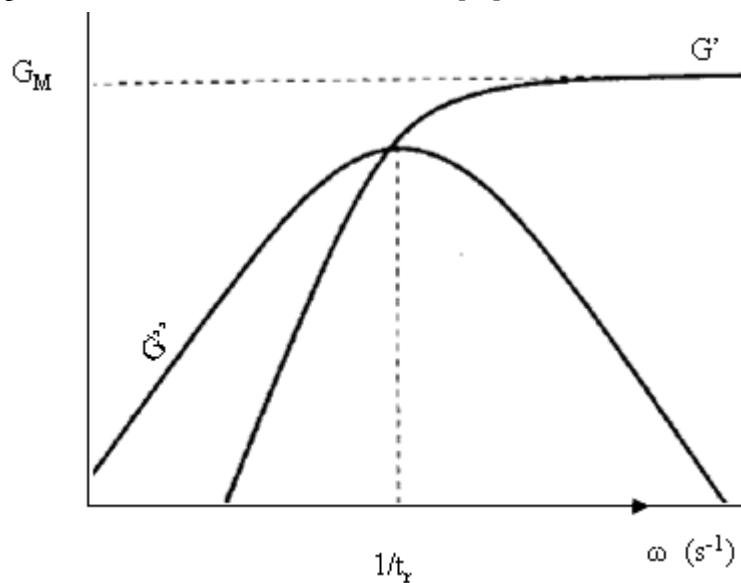


Figure 1.4: Comportement du fluide de Maxwell en cisaillement harmonique

A basses fréquences, le module de perte G'' est largement plus élevé que le module de conservation G' . Dans ce cas, le comportement visqueux est prédominant. De plus: $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$.

Quand la fréquence augmente, G' tend vers un plateau et G'' décroît rapidement. Le comportement élastique est prédominant.

Lorsque $G' = G''$ on a $\omega_r t_r = 1$ (donc $t_r = \frac{1}{\omega_r}$)

Le modèle de Maxwell fait intervenir deux composants parfaits. Dans le cas réel, le comportement des matériaux est différent. On peut différencier cinq régions spécifiques (fig. 1.5) :

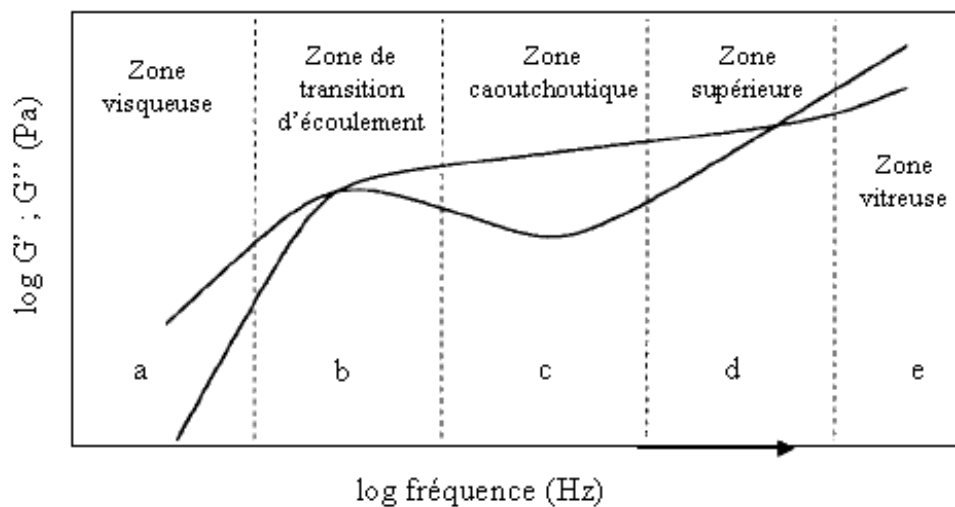


Figure 1.5: Les différentes régions du spectre viscoélastique des fluides non-Newtoniens [16]

Zone visqueuse ou terminale : l'écoulement est visqueux $G' < G''$, $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega$. Tous les matériaux possèdent cette zone. Son apparition dépend du rhéomètre qui peut la détecter ou non, puisque les fréquences dans cette région sont très faibles.

Zone de transition d'écoulement : elle est nommée ainsi car dans cette zone, les deux modules sont du même ordre de grandeur. Le point d'intersection des deux modules ($G' = G''$) apparaît souvent et dans le cas du modèle de Maxwell, il s'agit bien de la fréquence critique $\omega_c = 1/t_r$.

Le plateau ou la zone caoutchoutique : dans cette région, le comportement élastique domine. Cette zone est marquée par un plateau de G' , avec une légère augmentation avec la fréquence. Le module de perte G'' est toujours inférieur à G' et le rapport entre les deux modules G'/G'' peut atteindre 15. G'' peut avoir un minimum et on peut tracer une courbe approximative telle que:

$$G'' \approx \frac{\pi \times G'}{2} \frac{d \ln G'}{d \ln \omega} \quad (1.15)$$

Le terme " $\frac{d \ln G'}{d \ln \omega}$ " représente la pente locale de la courbe G' (ω) en coordonnées logarithmiques.

Zone supérieure : c'est la zone du deuxième point de croisement entre les deux modules ($G' = G''$). La deuxième fréquence critique définit un deuxième temps de relaxation. A ce stade et aux fréquences élevées, G'' est supérieur à G' .

Zone vitreuse : cette zone est caractérisée par une augmentation rapide du module de perte G'' qui devient dominant par rapport au module de conservation G' .

Modèle de Kelvin-Voigt :

Le modèle le plus simple pour caractériser un solide viscoélastique consiste à additionner les contraintes d'origine élastique et les contraintes d'origine visqueuse:

$$\tau = \tau_{elast} + \tau_{visq} = G\gamma + \eta\dot{\gamma} \quad (1.16)$$

où G est un module de cisaillement, γ est la déformation et η la viscosité.

Le modèle de Kelvin-Voigt est constitué d'un ressort de raideur G_k et d'un amortisseur de constante η_k montés en parallèle. Les déformations sont celles des éléments eux mêmes (fig. 1.6).

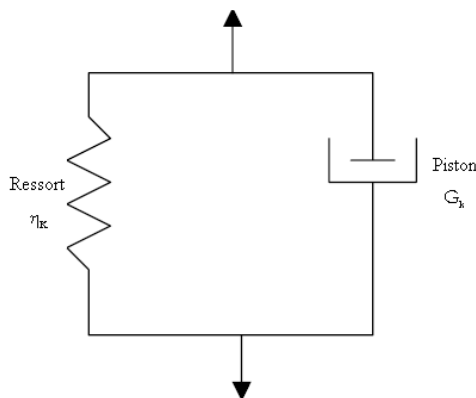


Figure 1.6 : Modèle de solide viscoélastique de Kelvin-Voigt

Le comportement des systèmes réels peut être schématisé à l'aide de deux modèles : le modèle de Maxwell aux basses fréquences et le modèle de Kelvin-Voigt aux fréquences plus élevées (fig. 1.7). Dans les deux cas, on obtient le croisement entre le module élastique et le module visqueux. Le temps de relaxation s'écrit $t_r = \frac{\eta}{G}$ pour les deux

modèles. Dans la zone intermédiaire, le comportement élastique prédomine et G' présente un plateau, alors que G'' présente un minimum.

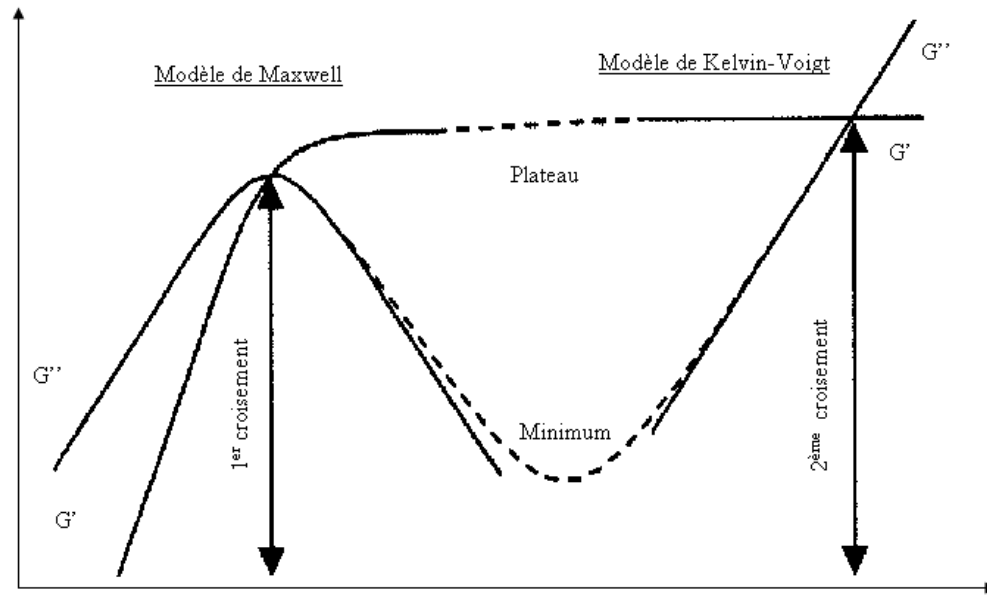


Figure 1.7 : G' et G'' aux basses et hautes fréquences, représentés par les modèles de Maxwell et Kelvin-Voigt, d'après Howard A. Barnes [15]

1.5 Fluage – Recouvrance

L'essai de fluage consiste à appliquer un échelon de contrainte d'amplitude τ_0 au matériau. La déformation qui en résulte, fonction du temps $\gamma(t)$, est liée à la contrainte par la complaisance de fluage, notée $J(t)$ par la relation suivante :

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\tau_0} \quad (1.17)$$

La déformation du matériau qui s'opère après la suppression de la contrainte correspond à la recouvrance.

La complaisance a la dimension inverse de celle de la contrainte (Pa^{-1}).

Pour le solide de Kelvin-Voigt, la fonction fluage s'exprime de la manière suivante :

$$J = \frac{1}{G_k} \times \left[1 - \exp\left(\frac{-tG_k}{\eta_k}\right) \right] = J \left[1 - \exp\left(\frac{-t}{t_r}\right) \right] \quad (1.18)$$

" $J = 1/G_k$ ", est la complaisance élastique et t_r est le temps de retard.

Pour le liquide de Maxwell, la fonction de fluage est :

$$J(t) = \frac{1}{G_M} + \frac{t}{\eta_M} = J_0 + \frac{t}{\eta_M} \quad (1.19)$$

A des temps longs, le comportement est celui d'un fluide purement visqueux (Newtonien) qui s'écoule. Lorsqu'une contrainte constante est appliquée à ce fluide, la déformation croît linéairement avec le temps : le liquide s'écoule indéfiniment (fig. 1.8.b). Si la contrainte est ramenée à 0, la déformation demeure constante et égale à la valeur qu'elle possédait à l'instant t_1 . La déformation est donc irré récupérable.

Dans le cas d'un solide parfaitement élastique, la déformation est proportionnelle à la contrainte. Si celle-ci est supprimée, la déformation redevient instantanément nulle. On dit que la déformation élastique est instantanée et récupérable (fig. 1.8.a).

Un matériau macromoléculaire présente des propriétés mécaniques situées entre ces deux cas idéaux [17]. La figure 1.8.c présente un cas type de comportement viscoélastique. La modélisation de la viscoélasticité est basée sur l'association des deux modèles précédents.

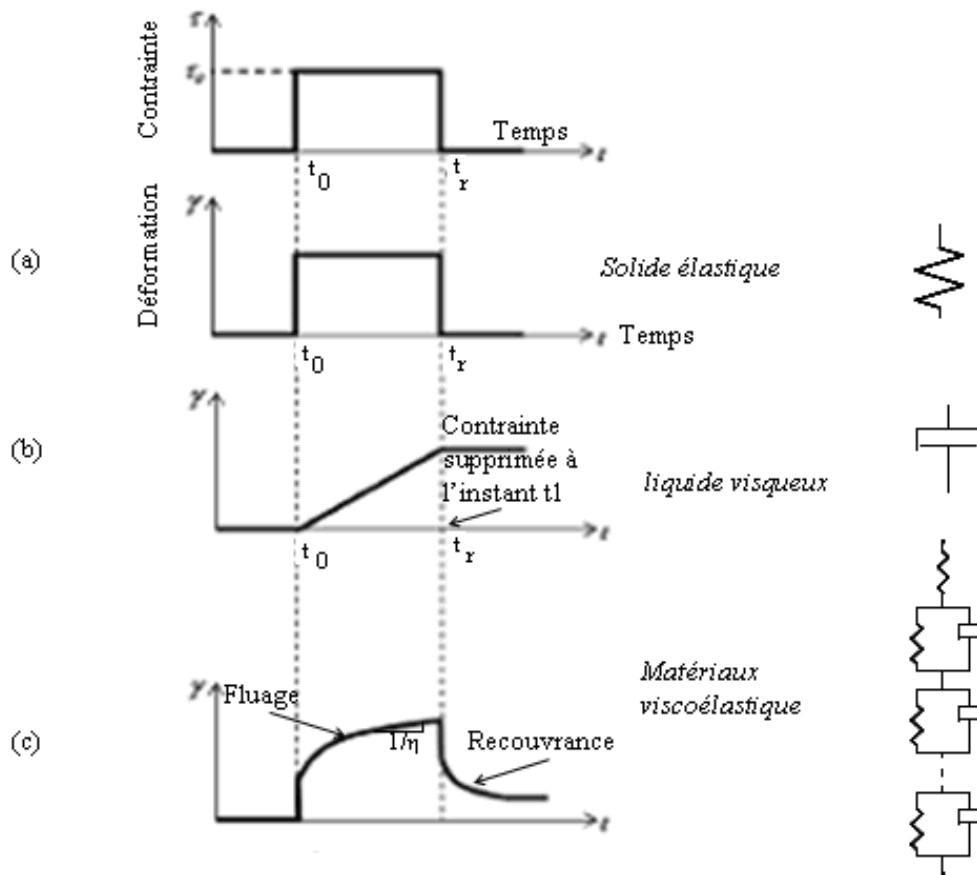


Figure 1.8: Comportement en fluage et recouvrance des matériaux

L'évolution de la déformation d'un matériau viscoélastique lors d'un essai de fluage peut être subdivisée en trois phases :

- déformation instantanée: cette grandeur est difficile à obtenir expérimentalement, puisque la mesure peut être influencée par des glissements ou par fracturation de l'échantillon
- déformation retardée
- écoulement

De même, la courbe de recouvrance ($\tau = 0$) peut être subdivisée en deux phases:

La recouvrance instantanée : elle est théoriquement égale à la complaisance instantanée.

La recouvrance retardée : elle est théoriquement égale à la complaisance retardée, si l'on reste dans le domaine de l'élasticité linéaire.

Dans la littérature, on utilise souvent le modèle de Kelvin-Voigt généralisé [18] [19]. Il est constitué de l'association en série d'un liquide de Maxwell et d'un certain nombre de solides de Kelvin-Voigt. La fonction de fluage de cette association en série est égale à la somme des fonctions de fluage des divers éléments, elle s'écrit sous la forme [13] :

$$J(t) = J + \frac{t}{\eta_M} + \sum_{i=1}^n J_i \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_{ri}}\right)\right) \quad (1.19)$$

Avec " $t_{ri} = \eta_i / J_i$ ", est le temps de retard de l' $i^{\text{ème}}$ solide de Kelvin-Voigt et n est le nombre des solides de Kelvin-Voigt.

2. Rhéométrie, dispositifs expérimentaux

2.1 Introduction

Les rhéomètres rotatifs sont classés en deux familles

- rhéomètres à déformation imposée
- rhéomètres à contrainte imposée

Ils peuvent être équipés de plusieurs géométries d'écoulement: cône-plan, plan-plan, cylindres coaxiaux.

Dans la présente étude, nous avons travaillé avec des rhéomètres rotatifs, à contrainte imposée, équipés d'une géométrie cône-plan (fig.1.9). Dans ce cas, lorsque l'angle α de l'entrefer est petit ($<4^\circ$), les relations entre la vitesse angulaire de rotation Ω et le gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ d'une part, entre le couple M et la contrainte τ d'autre part sont donnée par :

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\alpha} \Omega \quad (1.20)$$

$$\tau = \frac{3}{2\pi R^3} M \quad (1.21)$$

où R est le rayon du cône (figs. 1.9 et 1.10).

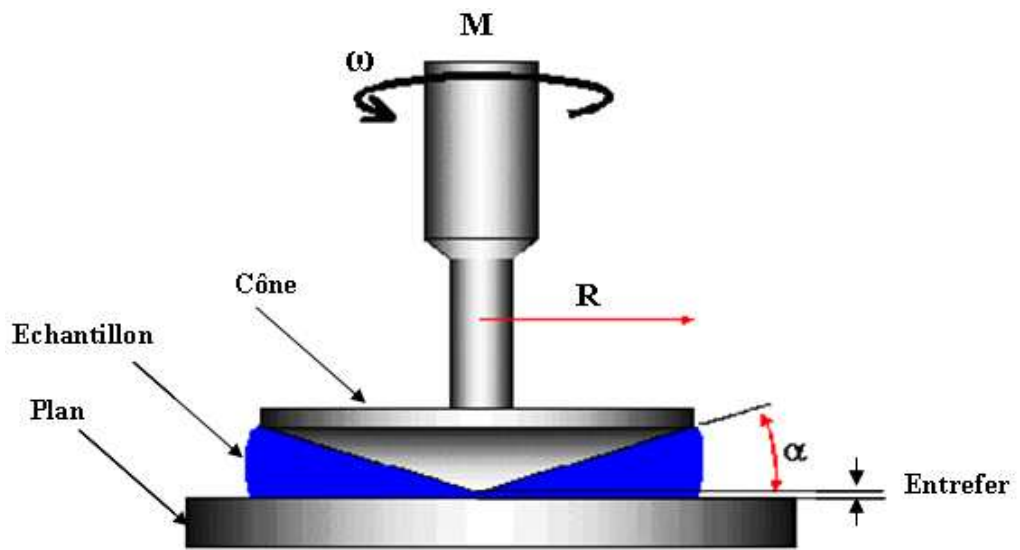


Figure 1.9 : Géométrie cône-plan

Les cônes utilisés dans notre étude sont des cônes tronqués (fig. 1.10)

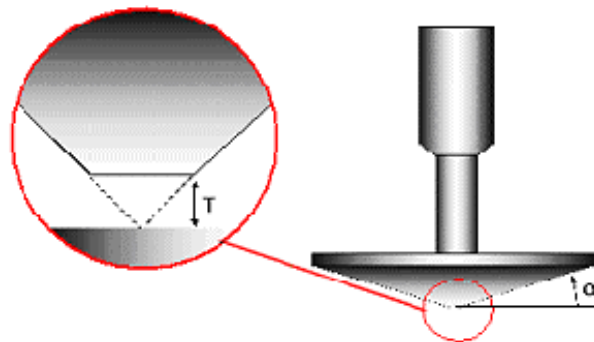


Figure 1.10 : Zoom sur la géométrie du cône

Dans ce paragraphe, nous allons décrire les rhéomètres que nous avons utilisés pour la caractérisation rhéologique de nos matériaux.

2.2 Rhéomètre AR 2000 (TA Instrument)

C'est un rhéomètre rotatif, à contrainte imposée. La géométrie choisie dans le présent travail est le cône – plan. Il est équipé d'un dispositif à effet Peltier qui permet le contrôle de la température.

Les spécifications techniques du rhéomètre sont :

- couple : 10^{-4} à 200 mN.m
- force normale : $5 \cdot 10^{-3}$ à 50 N
- vitesse de rotation (CS) : 10^{-8} à 300 rad.s⁻¹
- vitesse de rotation (CR) : 10^{-4} à 300 rad.s⁻¹
- fréquence d'oscillation : $7.5 \cdot 10^{-7}$ à 628 rad.s⁻¹
- résolution angulaire : 0.04 μ rad
- contrôle de la température : Module Peltier : -20 à 200 °C

Le couple de cisaillement est imposé sur l'axe de la géométrie de mesure et transmis à l'échantillon qui répond en s'écoulant et entraîne la rotation du dispositif. La vitesse de rotation est mesurée.

Le choix de la géométrie de mesure dépend du rapport entre la dimension moyenne de l'entrefer et le diamètre des plus grosses particules. En pratique l'entrefer doit être supérieur à, au moins, dix fois la taille des plus grosses particules en suspension [13]. Toutefois, cette condition peut ne pas être suffisante et la nature du matériau à étudier doit être prise en compte.

2.3 Rhéoscope 1 (Thermo Haake)

Cet instrument est également à contrainte imposée et permet, en plus des mesures rhéologiques, la visualisation au microscope du fluide sous cisaillement (fig. 1.11 et 1.12).

Les caractéristiques du Rhéoscope 1, sont les suivantes :

- le couple est compris entre 1 μ N.m et 100 mN.m
- les fréquences d'oscillations entre 10 et 700 Hz.

- le capteur de vitesse dispose d'une gamme de sensibilité comprise entre 0.025 et 200 min^{-1} .

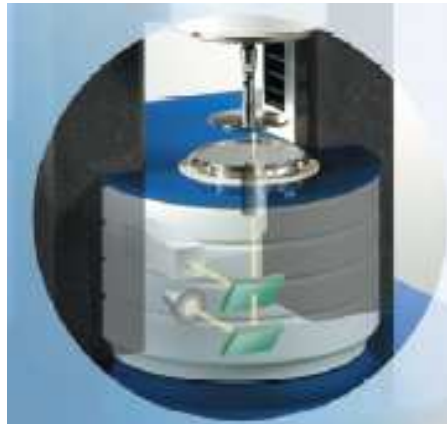


Figure 1.11: Rhéoscope 1 (équipé d'une camera)

Les caractéristiques du système optique sont :

- microscope : position ajustée par le logiciel
- objectif : grossissement $\times 20$
- source lumineuse : 150 W , 12 V , longueur d'onde : $380-750 \text{ nm}$ (lumière blanche)
- caméra : CCD Noir et Blanc, $1/3''$, 659×494 pixel
- grossissement global : 850 fois sur un écran 17 pouces

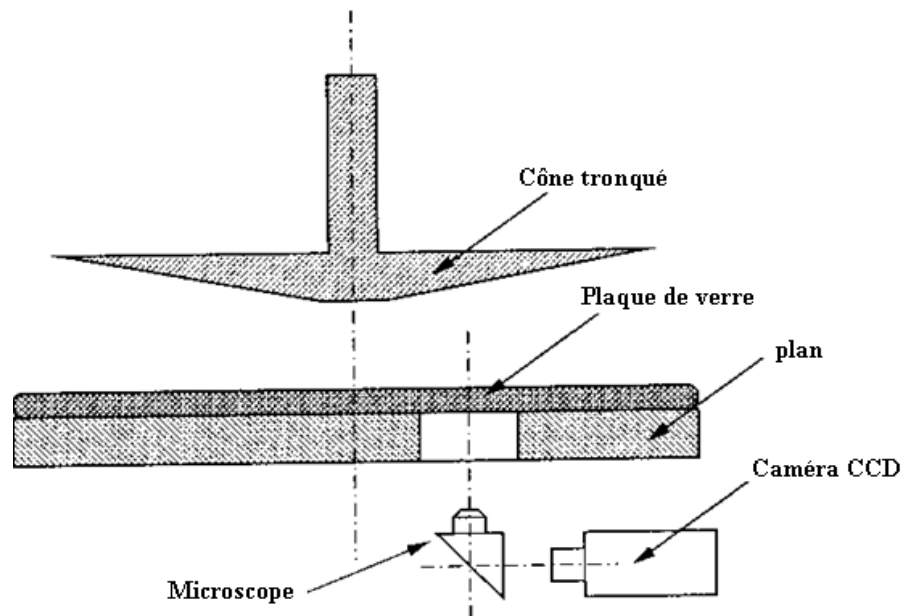


Figure 1.12: Schéma du Rhéoscope 1, [16]

2.4 Homogénéité de l'écoulement

Les mesures rhéologiques dépendent de la connaissance du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ du fluide. Dans le cas des géométries plan – plan (fig. 1.13.a), la vitesse est nulle à proximité de l'axe central et maximale à la périphérie. Le cisaillement n'est donc pas homogène dans tout l'entrefer. Dans le cas des fluides à seuil, aux faibles vitesses de rotation, une partie de l'échantillon peut ne pas être cisailée au début. Une zone de faible cisaillement peut se développer au voisinage de l'axe de rotation et du plan fixe (fig. 1.13.b). Par conséquent, le rhéogramme obtenu devra être étudié avec soin afin de définir la gamme de vitesse pour laquelle la totalité du fluide est cisailée [20].

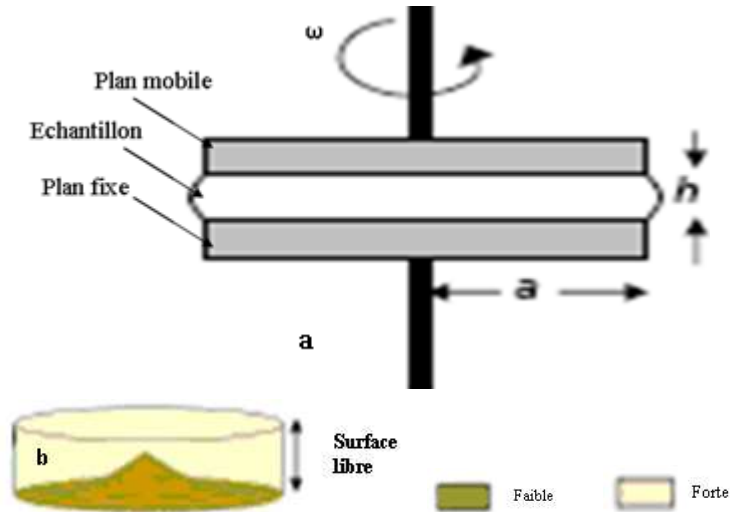


Figure 1.13: (a) Géométrie plans parallèles; (b) vitesse de cisaillement inhomogène [20]

Dans le cas des cylindres coaxiaux, lorsque la hauteur des cylindres est grande devant les dimensions de l'entrefer, cette géométrie présente l'avantage d'une bonne sensibilité de mesure et d'un gradient de vitesse qui n'évolue pas beaucoup dans l'entrefer. Cependant, le cisaillement interne varie en fonction de la distance par rapport à l'axe central. Des bandes de cisaillement peuvent apparaître longitudinalement sous l'effet de la vitesse de cisaillement (fig. 1.14) ou horizontalement sous l'effet de la sédimentation [21]. Le gradient de vitesse calculé par le rhéomètre n'intègre pas cette localisation du cisaillement [20].

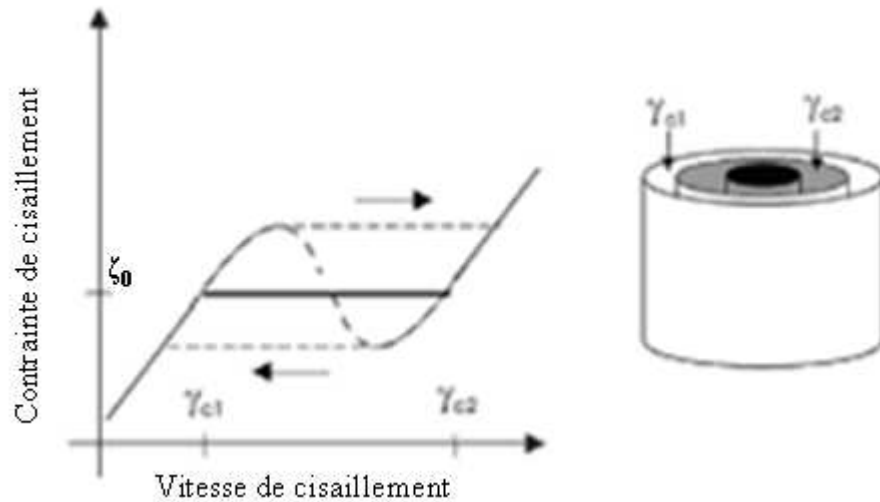


Figure 1.14: Bande de cisaillement coexistant à une même contrainte de cisaillement, dans la direction du gradient de vitesse, dans le cas des cylindres coaxiaux [21]

Quelle que soit la géométrie utilisée, des instabilités de mesures apparaissent lors des essais rhéologiques. Ceci se manifeste par un changement de pente du rhéogramme qui pourrait faire penser à une augmentation de la viscosité.

2.5 Evaporation

On rencontre le problème de l'évaporation essentiellement dans le cas des solutions ou dispersions basées sur l'eau et les solvants volatils.

Lorsque l'échantillon est en contact direct avec l'atmosphère, il est affecté par l'évaporation en fonction de la température environnante, de la pression et de l'hygrométrie de l'air ambiant. Plus l'entrefer est large, plus la surface libre est grande.

Ce problème peut conduire à une diminution du volume de l'échantillon, surtout lorsque les essais sont longs et la substance reste longtemps exposée à l'air. Puisque l'évaporation affecte l'eau qui est le solvant que nous utilisons, la concentration pourrait augmenter, et ceci entraînera l'augmentation de la viscosité de l'échantillon [22]. Pour cela, les essais ont été effectués en milieu saturé en vapeur d'eau.

Les géométries dont nous disposons sont équipées de piège à solvant (fig. 1.15). De plus, un couvercle anti-évaporation saturé en solvant est placé autour de la géométrie. L'effet de l'évaporation peut ainsi être réduit (fig. 1.15).

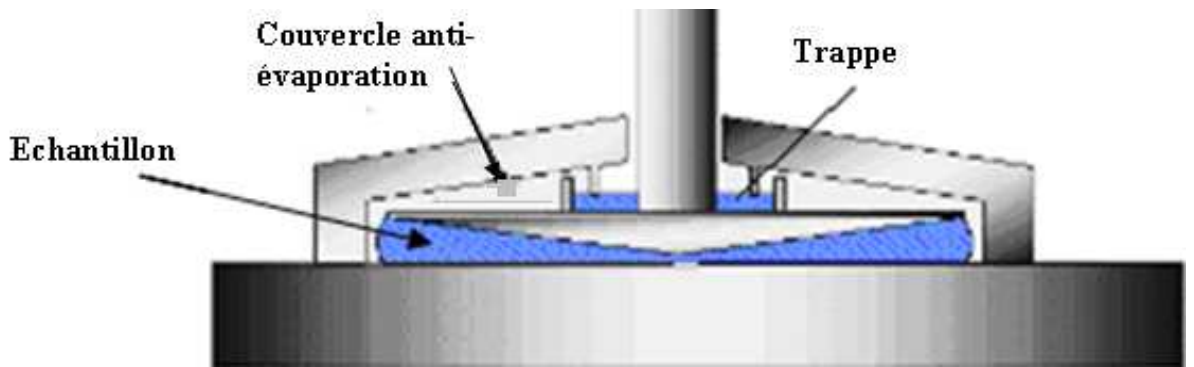


Figure 1.15: Techniques de diminution de l'évaporation

Dans le cas d'une géométrie à cylindres coaxiaux, le dépôt d'un film d'huile très peu visqueuse à la surface de l'échantillon peut également être utilisé afin de limiter l'évaporation. Cependant, cette technique peut altérer les propriétés des suspensions argileuses [23].

2.6 Hétérogénéité du fluide

Plusieurs types d'hétérogénéités peuvent se produire. Pour les suspensions peu concentrées, la sédimentation des particules peut conduire à la formation d'une couche de densité plus faible dans laquelle se concentre le cisaillement. Il se crée alors une bande de cisaillement différencié. Lors de la mise en place des suspensions pâteuses, une attention particulière doit être portée afin de ne pas piéger des bulles d'air dans l'entrefer [24]. Afin d'augmenter l'homogénéité du fluide, un pré-cisaillement a été appliqué, avant chaque essai rhéologique.

2.7 Glissement

Les surfaces des géométries de mesure sont en général lisses. Le contact de ces surfaces avec le matériau peut provoquer un glissement aux parois plus ou moins important. Ce phénomène se produit en fonction de la viscosité du matériau et de la vitesse de rotation de la partie mobile. Il résulte du cisaillement une fine couche du fluide près des parois. Ce problème peut provoquer des erreurs dans les mesures et les interprétations des résultats, en particulier pour l'étude des fluides à seuil avec un rhéomètre à contrainte imposée [25][26]. Dans le cas des suspensions, le glissement peut être favorisé par la migration des particules et la décroissance de la concentration près de la paroi lisse. Ce phénomène est dénommé « effet sigma » et a été abordé par plusieurs auteurs [27] [28] [29]. Pour remédier au problème du glissement, on peut coller sur les surfaces du cône et du plan un papier de verre rugueux. On peut aussi utiliser des corps de mesure striés. Le glissement peut être corrigé également par des modèles [26][30][31].

Le phénomène de glissement se produit souvent lors de l'étude rhéologique des fluides et ce, avec toutes les géométries de mesures. Il se produit surtout lors de l'étude des suspensions gélives à forte cohésion, l'échantillon restant pris en masse dans l'entrefer, une mince bande de cisaillement apparaît alors à proximité de l'outil [25]. Dans notre cas, les courbes d'écoulement obtenues avec des géométries cône-plan dont les surfaces ont été recouvertes de papier verre et celles établies avec la géométrie lisse ne sont pas très différentes aux gradients de vitesse élevés (fig. 1.16).

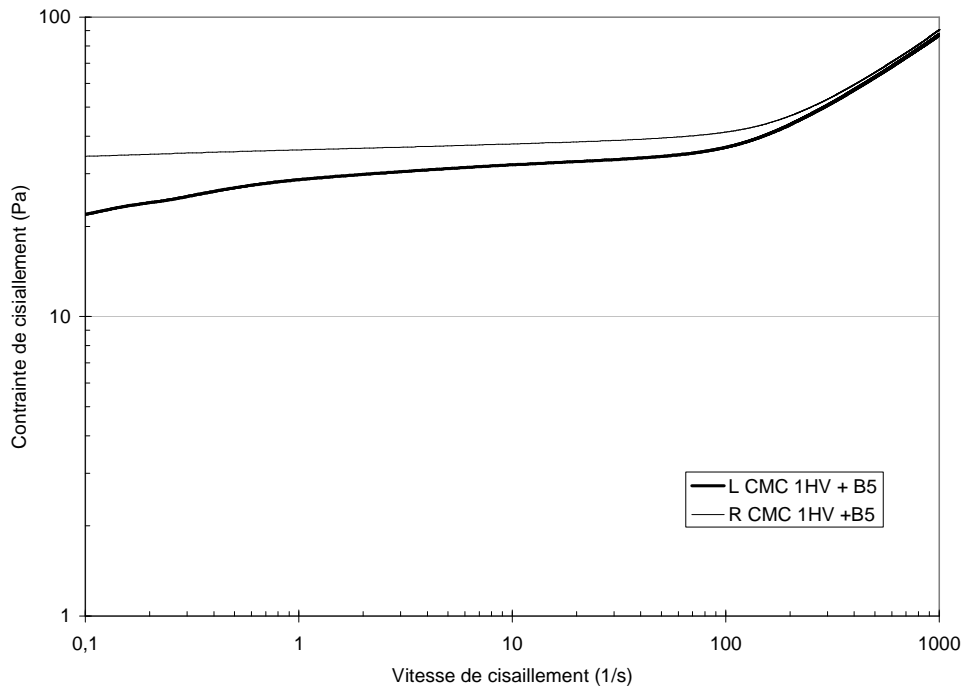


Figure 1.16: Courbes d'écoulement de CMC1HVB5, effectuées avec des géométries de mesures lisses (L) et rugueuses (R)

2.8 Effet inertiel

Lors des mesures expérimentales des propriétés rhéologiques d'un matériau, des effets dus à l'inertie du fluide et/ou de l'instrument peuvent perturber les mesures. L'inertie de l'appareil est liée à la mise en mouvement de l'ensemble de la partie mécanique mobile du dispositif expérimental, alors que l'inertie du fluide est associée au temps nécessaire pour que l'écoulement soit établi dans la géométrie de mesure [32].

Inertie du fluide

L'inertie du fluide traduit la mise en mouvement du liquide dans la géométrie de mesure. L'étude des matériaux peu visqueux doit être réalisée en géométrie de très faible entrefer, ce qui élargit la gamme de sensibilité de l'appareillage en terme de gradient de vitesse [32].

Inertie de l'appareil

Les rhéomètres rotatifs à contrainte ou à vitesse imposées rencontrent des problèmes d'inertie de la partie mobile au début des tests de cisaillement. Dans notre cas pour le rhéomètre AR 2000 et le Rhéoscope 1, c'est la contrainte de cisaillement qui est commandée. La prise en compte de cette inertie par les constructeurs est gérée de façon différente en fonction du type de moteur. Dans le cas de rhéomètres à couple imposé (contrainte imposée), les effets d'inertie peuvent être corrigés à partir de la mesure effectuée [33] [34] [35].

Lors de la variation rapide de la contrainte de cisaillement, le couple lié à l'inertie de l'appareil peut conduire à des erreurs de mesure. Ces erreurs sont dues à un retard dans la réponse de l'outil aux sollicitations lors de la montée ou de la descente en contrainte. Donc, la contrainte réelle doit être la soustraction de la contrainte affichée par l'appareil et le terme lié à l'inertie [33] [35].

D'après Baravian, [32], les deux temps inertiels de la mise en mouvement du fluide et de la mise en mouvement de la partie mobile de l'appareil ont des propriétés physiques communes. En effet, ils sont tous deux inversement proportionnels à la viscosité et augmentent avec l'entrefer de mesure. Les temps inertiels sont d'autant plus courts que la viscosité du fluide est élevée et que l'entrefer de mesure est petit.

Il est dans tous les cas préférable de ne pas avoir à corriger les effets d'inertie et que leur influence sur la mesure expérimentale soit donc négligeable (ce qui revient à négliger les effets d'inertie de l'appareil). Les propriétés de la géométrie idéale sont une faible inertie (petit diamètre) et un entrefer étroit. Cependant, ce choix n'est pas indépendant du matériau testé et des temps caractéristiques à mesurer [32].

Pour éliminer ce type d'erreurs, il suffit de bien choisir son protocole de mesure en évitant les grandes accélérations et décélérations [22]. Nous avons opté pour cette deuxième solution en utilisant des rampes de montée et de descente en contrainte de longue durée.

Dans la pratique, pour les rhéomètres dont nous disposons, en plus de la technique des rampes de longue durée, nous avons activé au niveau du logiciel pilote l'option "correction d'inertie".

2.9 Autres techniques de mesure en rhéométrie

Notre étude porte essentiellement sur des essais de rhéométrie rotative, associés à la visualisation microscopique en cisaillement. Par ailleurs, d'autres types de rhéomètres sont en expansion comme par exemple la rhéométrie par IRM (Imagerie par Résonance Magnétique). Cette technique permet d'obtenir des informations locales sans perturber l'écoulement [36]. Cette technique a permis d'obtenir des renseignements avec des géométries très complexes, [24].

La technique IRM permet de voir qualitativement la déformation des lignes transversales sous cisaillement. La figure 1.17 représente les déformations tangentielles qui apparaissent dans un fluide confiné entre deux cylindres coaxiaux (plan de coupe horizontal). Le cisaillement est localisé dans une région proche du cylindre intérieur, alors que le fluide n'est pas déformé à proximité du cylindre extérieur [20].

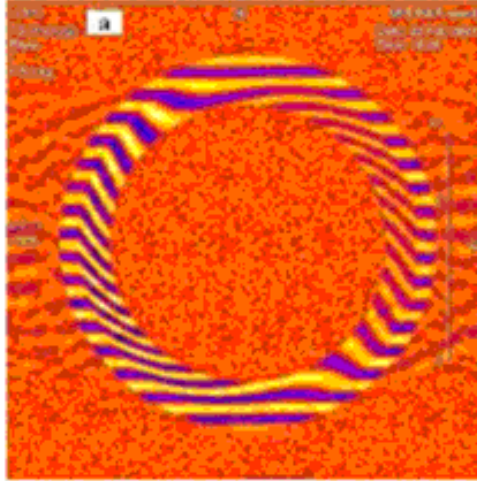


Figure 1.17: Technique IRM d'imagerie zébrée, appliquée à un fluide confiné entre deux cylindres coaxiaux [37]

L'analyse par corrélation d'images de la vitesse de déplacement des particules (PIV, Particle Image Velocimetry) permet d'obtenir le champ de vitesse dans une suspension transparente [30]. Pour cela, une nappe laser traverse le fluide en écoulement et une caméra enregistre les déplacements de traceurs fluorescents. Les suspensions étudiées par cette technique sont essentiellement des suspensions de laponite enrichie de microbilles de verre ou des suspensions de sphères en acrylique dans une huile [38]. Jarny et al [39], montrent que l'évolution du gradient de vitesse entre les deux plans parallèles mène à la formation d'un cône non cisailé au sein du fluide (fig : 1.18).

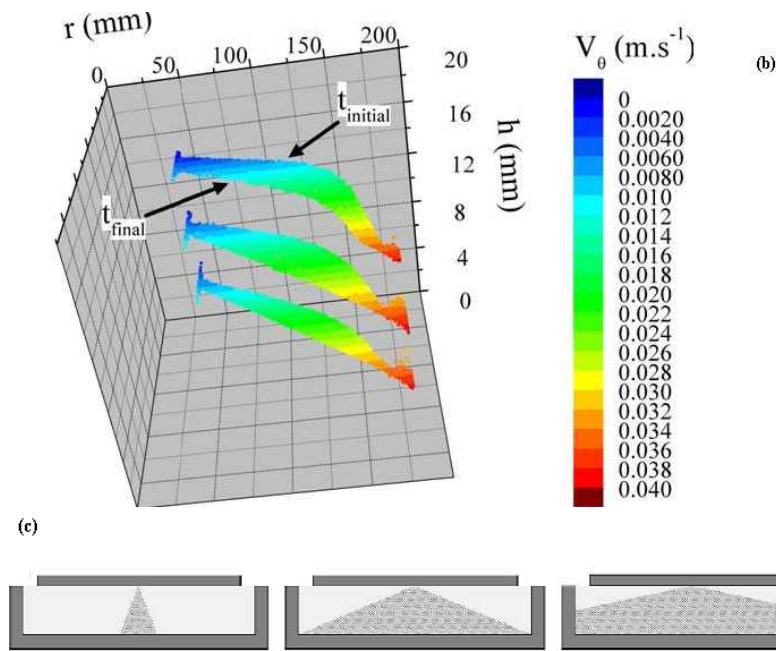


Figure 1.18: Représentation schématique de l'hétérogénéité d'écoulement entre les deux disques. (c): Evolution des profils de vitesses tangentielles au cours du temps lors d'un passage de 40 à 2 rpm, pour 3 plans horizontaux au sein de l'entrefer [39]

Ces études montrent l'hétérogénéité du cisaillement dans l'entrefer, due à la localisation de l'écoulement.

Quelle que soit la géométrie utilisée, les instabilités apparaissent lorsque la viscosité du fluide est faible et/ou la vitesse de rotation élevée.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons passé en revue les différents modèles rhéologiques intervenant dans nos études, ainsi que les différents rhéomètres et géométries utilisés. Nous avons également exposé des généralités sur la rhéologie et les différents problèmes que l'on peut rencontrer en rhéologie expérimentale. Dans ce qui suit, nous avons travaillé avec deux rhéomètres à contrainte imposée: Le AR2000 (de TA Instrument) et le Rhéoscope 1 (de ThermoHaake). Les géométries qui ont été utilisées sont des cônes-plans de différentes caractéristiques selon nos besoins.

Références chapitre 1:

- [1] Groupe Français de Rhéologie., (1990). "*Dictionnaire de rhéologie*", Groupe français de rhéologie, volume 56 p.
- [2] Persoz.B., (1969). "*La rhéologie*", Monographie Masson et Cie.
- [3] Perrin J., (1910). "*Brownian movement and molecular reality*", translated by Soddy. FRS. F, Taylor and Francis, London.
- [4] Einstein A., (1926). "*Investigation on Theory of Brownian movement*". Methuen, London.
- [5] Coussot P. et Grossiard J., (2002). "*Comprendre la rhéologie, de la circulation du sang à la prise du béton*", EDP Science, 221p.
- [6] Barnes H.A., Hutton J.F. et Walters K., (1989). "*An introduction to rheology*". Elsevier Science Publishers, Amesterdam.
- [7] Barnes H.A, (1999). "*The yield stress-a review or 'παντα ρει'--everything flows?*" Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics. 81, 133-178.
- [8] Cheng D.C-H, (1985). "*Yield stress, a time dependant property and how to measure it*". Rheologica Acta, 25, 542-554.
- [9] Picard G., (2004). "*Hétérogénéité de l'écoulement du fluide à seuil: approche phénoménologique et modélisation élasto-plastique*", Thèse de doctorat. Université de Paris VII. Denis-Dederot.
- [10] Schurz J., (1990). "*The yield stress – an ampirical reality*", Rheological Acta, 29. 170-171.
- [11] Quemada D., (2006). "*Modélisation rhéologique structurelle. Dispersions concentrées et fluides complexes*", Edition Tec and Doc, 316p, Lavoisier.
- [12] Cross M.M., (1965). "*Rheology of Non-Newtonian Fluids. A new flow equation for pseudo-plastic systems*", Journal of Colloid Sciences, 20: 417-437.
- [13] Bird R.B., Armstrong R.C. et Hassager O., (1987). "*Dynamics of Polymeric Liquids*" Wiley, New York.
- [14] Benchaabane A., (2006). "*Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères*", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg

- [15] Barnes H.A, (2000). "A handbook of elementary rheology", Institute of non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales.
- [16] Ponche A., (2003). "Suspensions de particules dans des solutions de polymère: Rhéométrie et observations microscopique", Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, 136p.
- [17] Deterre R. et Froyer G., (1997). "Introduction aux matériaux polymères", Tec & Doc Lavoisier.
- [18] Bekkour K. et Kherfellah N., (2002). "Linear viscoelastic behavior of bentonite-water suspensions" Applied.Rheology. 12, 234-240.
- [19] Durán J.D.G., Ramos-Tejad M.M., Arroyo F. J. et Gonzalez-Caballero F., (2000). "Rheological and electrokinetic properties of sodium montmorillonite suspensions", Journal of. Colloid Interface Science. 229, 107-117.
- [20] Paumier S., (2007). "Facteur déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectite". Thèse de doctorat de l'université de Poitiers, 205p.
- [21] Drapier J., (2004). "Plateau de contrainte et bande de cisaillement dans les fluides complexes", thèse de doctorat, Université Paris 7.
- [22] Leyama M., (2001). "Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite", Thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [23] Jarny S., (2001). "Caractérisation rhéologique des boues de forages industrielles. Influence de diverses pollutions", Rapport de master recherche. Université de Poitiers, 85p.
- [24] Agemura C.K., Kauten R.J. et Mc Carthy KL., (1995). "Flow fields in straight and tapered screw extruders using magnetic resonance imaging", Journal of Food Engineering, 25, 55-72.
- [25] Barnes H.A, (1995). "A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure", Journal of non-Newtonian Fluids Mechanics 56, 221- 251.
- [26] Bonifas J.L., (1998). "Contribution à l'étude de la viscosité de suspensions de bentonite", Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur.
- [27] Quemada D., (1977). "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle" Rheologica Acta 16, 82-94.

- [28] Quemada D., (1978). "Rheology of concentrated disperse systems II. A model for non-newtonian shear viscosity in steady flows" *Rheologica. Acta* 17, 632-642.
- [29] Quemada D., (1978). "Rheology of concentrated disperse systems, III. General features of the proposed non newtonian model. Comparison with experimental data" *Rheologica. Acta* 17, 643-653.
- [30] Van Olphen H., (1977). "An introduction to clay colloid chemistry", John Wiley and Sons, Inc New York.
- [31] Mooney M., (1931). "Explicit Formulas for Slip and Fluidity" *Journal of Rheology.* 2, 210-222.
- [32] Baravian C., (2006). "Effets inertiels en rhéométrie instationnaire", *Rhéologie*, Vol. 9, 11-21.
- [33] Baravian C. et Quemada. D., (1998). "Correction of instrumental inertia effects in controlled stress rheometry", *the European Physical Journal*, AP 2, 189-195.
- [34] Frank A.J.P., (1992). "Importance of inertia for controlled stress rheometers": *Theoretical and Applied Rheology*, P. Moldenaers, R. Keunings, Eds, Elsevier, Amsterdam.
- [35] Krieger I., (1990). "The role of instrument inertia in controlled-stress rheometers", *Journal of Rheology*, 34, 471-483.
- [36] Callaghan P.T., (1991). "Principles of nuclear magnetic resonance microscopy" Oxford University Press.
- [37] Coussot. P., (2005). "Rheometry of Pastes, Suspensions and Granular Materials. Applications in Industry and Environment". John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. 291 p.
- [38] Lenoble M., Snabre. P et Pouligny. B, (2006). "suspension visqueuse d'une bande modèle : figure de localisation de l'écoulement", acte du 41^{ème} colloque annuel de groupe français de rhéologie, GFR 2006, Cherbourg, France 18-20.
- [39] Jarny S., Monnet. P. et David L., (2006). "Rhéométrie locale par vélocimétrie laser". *Congrès Francophone de Technique Laser (CFTL)*, Toulouse 19-22.

Chapitre 2

Rhéologie des solutions aqueuses de CMC

Introduction	33
I. Etude bibliographique	34
1 . Le carboxymethylcellulose (CMC)	34
1.1 Utilisation du CMC	34
1.2 Carboxymethylation de la cellulose	35
1.3 Structure chimique, Na-CMC	37
1.4 Comportement de polyélectrolyte	38
2. Solutions de polymères	38
2.1 Introduction	38
2.2 Concentration critique	38
2.3 Détermination de la viscosité intrinsèque	41
2.4 Cas des polyélectrolytes	43
3 Rhéologie des solutions de CMC	43
II. Etude expérimentale à 20°C	45
1. Préparations des échantillons	45

2. Détermination de la viscosité intrinsèque	47
3. Etude rhéologique en cisaillement permanent	50
3.1 Comparaison entre pré-cisaillement à vitesse de cisaillement et contrainte de cisaillement imposées	51
3.2 Viscosité des solutions de CMC HV	52
3.3 Viscosité des solutions de CMC MV	55
3.4 Viscosité des solutions de CMC LV	57
3.5 Influence du mode de sollicitation de l'échantillon	60
4 Etude rhéologique en cisaillement oscillatoire	65
4.1 Balayage en contrainte : linéarité	66
4.2 Balayage en fréquence	72
4.3. Fluage et Recouvrance	76
Conclusion	81

Introduction

Le carboxyméthyl cellulose (CMC) est un dérivé de la cellulose naturelle, formé après sa réaction avec l'alkali et l'acide chloroacétique. Le CMC purifié est une substance granulaire blanche grisâtre, présentée en poudre non-toxique, inodore, biodégradable. Il ne favorise pas de réactions allergiques chez l'homme [1]. Contrairement à la cellulose, le CMC peut être dissous en eau chaude ou froide [2][3]. Le CMC est disponible à différents niveaux de viscosité [2]. Parmi les propriétés les plus importantes qui le rendent utile dans plusieurs applications, est la possibilité d'obtenir une grande viscosité à de basses concentrations, sa capacité à agir en tant qu'épaississant, et en tant qu'agent tensio-actif [3]. Dans ce chapitre nous allons nous intéresser de près à l'étude bibliographique du CMC en première partie, notamment ses différentes utilisations et sa rhéologie. La deuxième partie, sera consacrée à l'étude expérimentale du CMC, à différentes masses molaires et différentes concentrations.

I. Etude bibliographique

1. Le carboxyméthylcellulose (CMC)

1.1 Utilisation du CMC

Le CMC est très utilisé dans l'industrie, y compris dans l'industrie textile, (comme produit d'encollage) dans les émulsions de résine de peinture et les encres d'imprimeries. Dans le domaine pétrolier en raison de son fort pouvoir de rétention de l'eau, il est employé dans les boues de forage pour augmenter leur stabilité et éviter le gonflement des couches argileuses[4]. Dans l'industrie du papier, le CMC agit également en tant que renforceur et augmente la rétention de l'eau des mélanges d'enduit. Il est choisi de préférence du fait de ses fortes propriétés d'épaississant et d'agent stabilisant [3]. Le CMC est également rencontré dans les détergents, les savons, les épaississants et d'autres produits de beauté dans le domaine de la cosmétique. Dans l'industrie alimentaire, on l'ajoute comme épaississant ou comme stabilisateur d'émulsion à certains produits tels que la laiterie congelée, les préparations sèches pour boissons, le glaçage, les sirops et les aliments cuits au four. Des catégories de grande pureté de CMC sont utilisées comme additifs. Le CMC fonctionne comme agent pour prolonger la période d'expiration des produits alimentaires. Le CMC est également employé dans les applications pharmaceutiques, céramiques et d'autres utilisations biologiques qui nécessitent des propriétés viscosifiantes [5][6] [7][8].

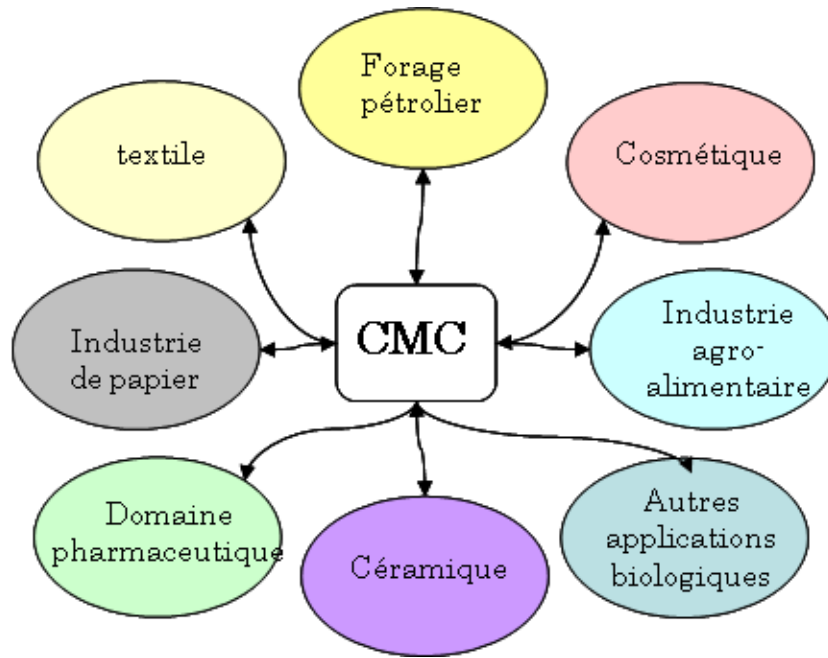


Figure 2.1: Différents domaines d'utilisation du CMC

1.2 Carboxymethylation de cellulose

Les matières renouvelables telles que le bois, les céréales etc. sont de plus en plus importantes en raison de la demande globale de matières premières pour l'énergie. Elles forment une solution de remplacement des énergies fossiles [9]. La cellulose est la ressource renouvelable la plus abondante sur la terre. Elle est constituée à partir de la photosynthèse et produite à environ 10^9 à 10^{12} tonnes par an et 5% de tous les bois de construction abattus sont convertis en cellulose. A partir de cette quantité, 5 millions de tonnes sont approximativement transformés en cellulose épurée. La cellulose pure n'est soluble ni en eau froide ni en eau chaude à cause de la liaison hydrogène intramoléculaire entre les groupes hydroxyles en position 3 et les liaisons hydrogène intermoléculaires entre les 6 groupes hydroxyles et l'oxygène [10].

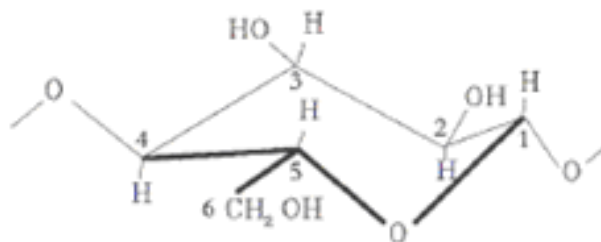


Figure 2.2: Structure de la cellulose

35% de la cellulose épurée sont convertis dont 10% en éthers de cellulose [9]. Ces dérivés peuvent être solubles dans l'eau et peuvent être employés dans plusieurs applications techniques [11][12]. Cependant, il est possible de réaliser différentes propriétés des éthers de cellulose comme la capacité de rétention de l'eau, la pseudoplasticité, la formation de film, l'activité de surface en variant leur structure [13][14]. Cela les rend applicables à plusieurs domaines [15].

La conversion de la cellulose en dérivés s'effectue par modification chimique simple. Il est bien connu que la solubilité des dérivés de la cellulose dépend fortement non seulement du degré de substitution (D_s) mais également de la distribution des substituants dans les unités de glucose et le long de la chaîne de cellulose.

Kötz et al [16] ont étudié la caractérisation des échantillons de CMC synthétisé du point de vue des données macromoléculaires et électrochimiques.

Les procédures expérimentales de la carboxyméthylation sont représentées dans la figure 2.3:

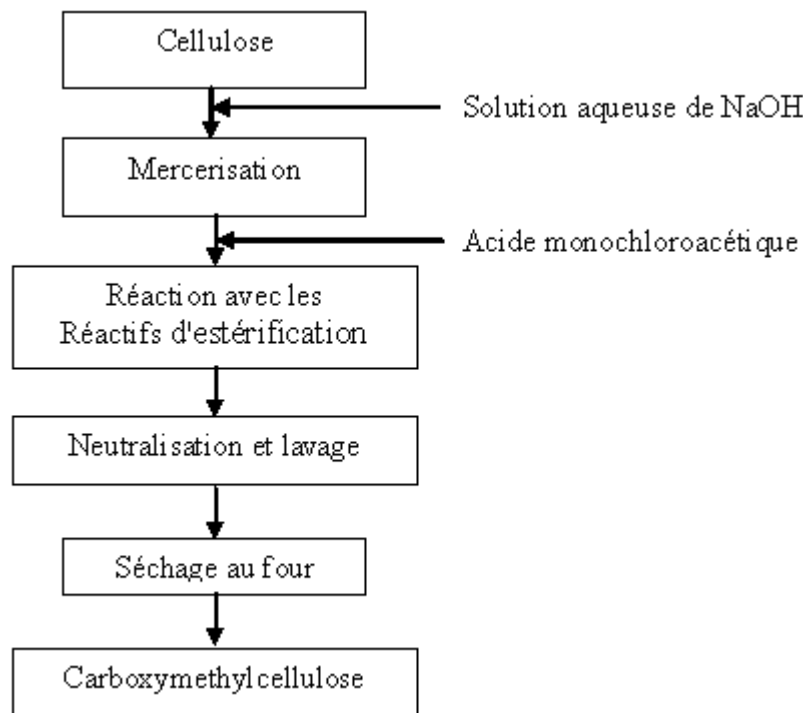


Figure 2.3: Processus expérimental de la carboxyméthylation

1.3 Structure chimique, Na-CMC

Le CMC a donc le squelette de la cellulose constituée d'un enchaînement de glucoses comme le montrent la figure 2.4. La présence sur chaque monomère glucose de trois groupements hydroxyle, liée aux carbones C_2 , C_3 et C_6 , permet la formation de ponts hydrogène entre les structures cellulosiques. Cette interaction

entre les chaînes linéaires de cellulose est à l'origine de l'insolubilité de ce polymère naturel dans de nombreux solvants. Cette structure des interchaînes est renforcée par la rigidité du squelette et peut conduire à la formation de zones cristallines dans la cellulose. Le taux de cristallinité varie suivant l'origine de la cellulose [6][17].

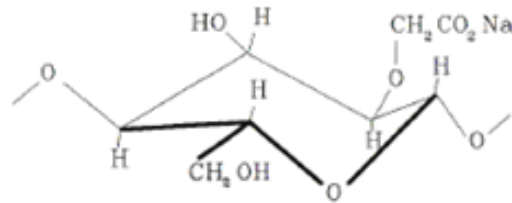


Figure 2.4: Structure de carboxymethylcellulose

1.4 Comportement de polyélectrolyte

Nous nous limiterons ici au cas le plus simple concernant les polymères linéaires flexibles, formés par la répétition d'un même motif.

Les polymères en solution aqueuse sont très variables. Ils ont été classés sous différents catégories selon plusieurs paramètres, tel que leurs structures et leurs natures. Les polymères peuvent ainsi être d'origine naturelle (bactérienne, animale ou végétale) ou synthétique, neutres ou chargés, flexibles ou rigides. Certains en solution aqueuse, portent des charges positives ou négatives [17]. Une fois dissout dans un solvant polaire comme l'eau, le polymère se dissocie, et on voit alors apparaître des charges sur son squelette et des contre ions en solution. La charge est dépendante des groupements chimiques présents et du pH de la solution. Ces ions agissent en solution les uns avec les autres par les forces électrostatiques. La structure moléculaire de CMC de sodium est basée sur le β -(1 \rightarrow 4)-D-glucopyranose de cellulose. Les différentes préparations peuvent avoir différents degrés de substitution, mais il est généralement de l'ordre de 0.6 à 0.95 par unité de monomère. Quand le CMC se dissout dans l'eau, un processus électrolytique a lieu pour dissocier une molécule du polymère en des cations de sodium et un anion de polymère. Dans ce sens, le CMC est un polyélectrolyte [3].

2. Solutions de polymères

2.1 Introduction

Un polymère peut être défini comme, une macromolécule organique ou inorganique, naturelle ou synthétique, constituée de l'enchaînement répété d'un ou de plusieurs types de motifs élémentaires, appelé monomère, dont la masse et la longueur sont bien déterminées.

Le comportement hydrodynamique d'une solution de polymère dépend des interactions polymère – solvant, et des interactions polymère – polymère à partir d'une certaine concentration critique. Les solutions aqueuses de CMC sont bien décrites dans la littérature, notamment en termes de comportement rhéologique et d'interaction CMC - solvant et également chaîne – chaîne [5][18][19][20][21][22].

Nous rappelons ici quelques généralités sur les propriétés rhéologiques des solutions de polymère.

2.2 Concentration critique

Les interactions entre les chaînes, définissent les notions d'enchevêtrement et de régime de dilution. Dans le cas d'un polymère en solution, lorsqu'on augmente sa concentration dans le solvant, les interactions de volume exclu entraînent une répulsion des chaînes. Ces chaînes se rapprochent progressivement jusqu'à atteindre une concentration critique de recouvrement, notée c^* . Cette concentration est appelée "concentration de recouvrement géométrique", elle marque la limite entre deux domaines, semi-dilué, et dilué [23]. Dans le régime semi-dilué, les chaînes peuvent se toucher et s'enchevêtrer pour former un réseau transitoire. Le régime semi-dilué peut se diviser en deux sous régimes : "non enchevêtré" et "enchevêtré" [24].

Lorsque la concentration en polymère c est inférieure à la concentration critique ou de recouvrement géométrique ($c < c^*$), chaque macromolécule est considérée comme isolée et les interactions entre le polymère et le solvant sont prépondérantes. Les interactions entre chaînes polymères sont minimisées et la macromolécule s'étend au maximum (fig. 2.5).

Lorsque les polymères sont de même nature, on observe des répulsions par effet stérique. Les polymères se repoussent et s'excluent mutuellement de l'espace qu'ils remplissent. Dans le cas contraire, les interactions sont essentiellement attractives

et les polymères s'attirent mutuellement et s'attachent entre eux. Ces deux cas d'intrication sont dus au fait que certains polysaccharides qui s'organisent sous forme d'un réseau transitoire dans lequel les liaisons intermoléculaires se forment et se rompent en fonction du temps [15]. Ils se comportent comme des épaississants s'ils sont seuls et comme des gélifiants s'ils sont associés à un autre type de polysaccharides [23].

Dans le cas où la concentration du polymère est supérieure à la concentration critique ($c > c^*$) (fig. 2.5). Des enchevêtrements de molécules apparaissent, et les interactions polymère - polymère deviennent prédominantes.

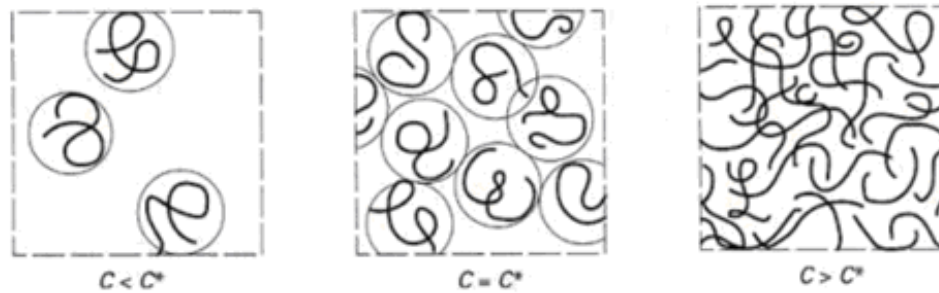


Figure 2.5: Représentation schématique de la concentration critique de recouvrement (c^*), séparant les domaines dilués ($c < c^*$) et semi-dilués ($c > c^*$) [23].

Pour un système polymère – solvant donné, la concentration critique c^* caractérise un changement de régime. Cette concentration peut être déterminée expérimentalement par l'étude de la variation de la viscosité spécifique η_{sp} , à faible taux de cisaillement, en fonction de la concentration de polymère [10] [22]:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_{sol}}{\eta_{sol}} = \eta_r - 1 \quad (2.1)$$

Où η_0 est la viscosité à cisaillement nul, η_{sol} est la viscosité du solvant (eau) et η_r est la viscosité relative (sans dimension). Un paramètre, indépendamment de la qualité du solvant, a été proposé pour décrire le changement de régime hydrodynamique. Il s'agit du produit $c[\eta]$, sans dimension, appelé "paramètre de recouvrement" [10] où $[\eta]$ est la viscosité intrinsèque définie par :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{c} \right) \quad (2.2)$$

En pratique, la concentration critique de recouvrement est définie par une relation du type : $c^*[\eta] = \text{constante}$.

On a :

$$c^*[\eta] \approx 1 \quad (2.3)$$

On définit une deuxième concentration critique, c^{**} , de transition entre le régime semi-dilué et le régime concentré. Cette transition est importante d'un point de vue rhéologique, dans la mesure où l'existence d'enchevêtrements confère à la solution de polymère un comportement viscoélastique ainsi qu'un caractère rhéofluidifiant marqué. D'une manière générale, $c^{**}[\eta]$ est voisin de 10, soit $c^{**}/c^* \approx 10$ [25][26].

Pour des solutions aqueuses de xanthane, Rodd et al. (2000) [22] ont montré l'existence de ces deux concentrations critiques (c^* et c^{**}). Cela a été déjà mis en évidence auparavant par Southwick et al. (1981) [24], en utilisant une technique de diffusion de la lumière.

D'après Bouldin et al. (1988) [27], on peut présenter les différents états de solutions de polymère, en fonction de la masse molaire et de la concentration, les auteurs ont réparti les solutions polymères en cinq états possibles (fig. 2.6)[10] :

- solution diluée,
- solution semi-diluée non enchevêtrée,
- solution semi diluée enchevêtrée,
- solution concentrée,
- solution concentrée formant un réseau 3D

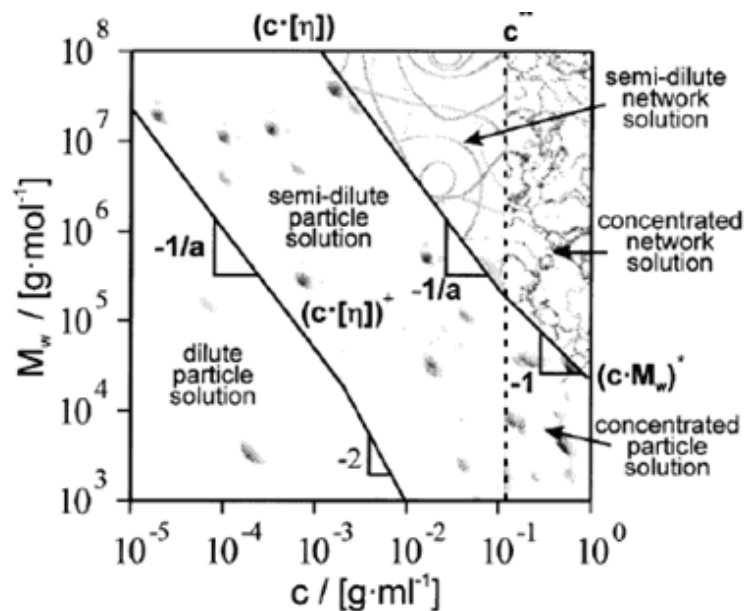


Figure 2.6: Les états d'une solution de polymère en fonction de la masse molaire et de la concentration [27].

2.3 Détermination de la viscosité intrinsèque

La viscosité intrinsèque permet de déterminer la masse molaire moyenne selon la loi de Mark-Houwink. L'équation qui définit la relation entre ces deux paramètres est la suivante:

$$[\eta] = kM^a \quad (2.4)$$

où M , est la masse molaire de la chaîne du polymère; a et k sont les constantes de Mark-Houwink et dépendent du couple solvant-polymère. Il existe des valeurs spécifiques de ces constantes pour chacune des combinaisons, solvant - polymère. Le principe de mesure de la viscosité intrinsèque consiste à mesurer le temps de passage du fluide entre deux repères (a et b) d'un viscosimètre capillaire (fig. 2.7).

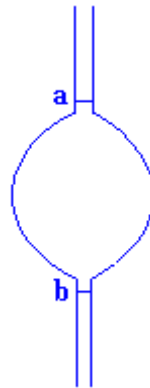


Figure 2.7 : Partie d'un viscosimètre capillaire

Le régime d'écoulement doit être laminaire. Le rayon du tube capillaire doit être choisi en fonction de la viscosité η du liquide étudié. La durée d'écoulement doit être supérieure à 100s ; dans le cas contraire, l'écoulement n'est plus laminaire. Il faut changer de tube capillaire et donc choisir un autre viscosimètre. On considère t est le temps de passage du polymère dans le tube capillaire pour une concentration donnée, et t_0 le temps de passage du solvant.

La mesure de t et t_0 permet d'obtenir la viscosité relative $\eta_r = \frac{t}{t_0}$ et donc la viscosité spécifique et la viscosité réduite.

Lorsque la dilution est suffisante, la viscosité réduite η_{red} est donnée par l'équation de Huggins :

$$\eta_{red} = [\eta] + k_H [\eta]^2 \quad (2.5)$$

k_H est le coefficient de Huggins.

Par ailleurs, la viscosité inhérente $\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c}$ est donnée par l'équation de Kraemer :

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} = k'' [\eta]^2 c + [\eta] \quad (2.6)$$

k'' est le coefficient de Kraemer, $k' - k''$ doit être égal à 0.5.

La détermination de $[\eta]$ consiste à porter η_{red} et η_{inh} en fonction de c . Lorsque la dilution est suffisante, on obtient deux droites dont l'ordonnée à l'origine est $[\eta]$ [28].

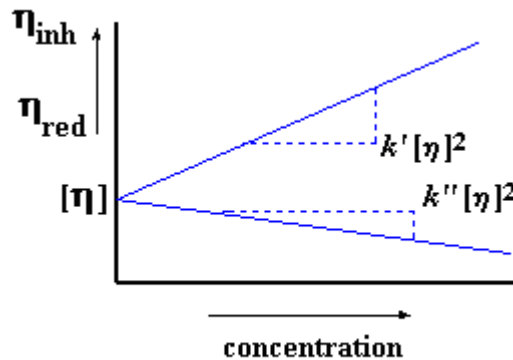


Figure 2.8 : Extrapolation de viscosité intrinsèque à partir de viscosités réduite et inhérente

2.4 Cas des polyélectrolytes

Généralement, les études des polyélectrolytes s'effectuent en présence d'un électrolyte de faible masse molaire tel que le NaCl. Le sel protège les polyions de l'expansion moléculaire. En l'absence du sel, les courbes représentant les viscosités réduites et inhérentes, peuvent ne pas avoir la forme d'une droite et l'extrapolation à concentration nulle peut ne pas être possible.

3. Rhéologie des solutions de CMC

De nombreux travaux traitent des propriétés rhéologiques des solutions aqueuses de CMC.

La mesure de la viscosité réduite en fonction de la concentration met en évidence son caractère de polyélectrolyte avec une augmentation de $\frac{\eta_{sp}}{c}$ lorsque la dilution

augmente. La viscosité intrinsèque peut être mesurée en présence de sel [29] [30] et en présence de NaOH [31]

Il a en outre été montré que la viscosité intrinsèque décroît lorsque le gradient de vitesse augmente [29] [30].

Lorsque la concentration augmente, les solutions de CMC présentent un comportement rhéofluidifiant, viscoélastique et sont analogues à un gel lorsque $c > c^{**}$ [5].

Xiao et al. [3] montrent l'influence de différents sels sur la rhéologie de solutions aqueuses de Na-CMC et discutent la méthode de préparation des solutions. La concentration varie jusqu'à 5%. Le comportement rhéofluidifiant est modélisé par l'équation de Cross simplifiée ($\eta_{\infty} \rightarrow 0$).

Edali et al. [32] considèrent des solutions de Na-CMC/eau, de 5 à 8%. Leur étude porte essentiellement sur la viscoélasticité abordée de plusieurs manières: réponse à un échelon de $\dot{\gamma}$, fluage – recouvrance, mesures de G' et G'' . En particulier, on observe des temps de réponse en contrainte pouvant dépasser 100s pour des échelons de $\dot{\gamma}$ de 0.15 à 0.5 s⁻¹.

Par ailleurs, les échantillons présentent de la thixotropie, d'autant plus marquée que la concentration est plus élevée.

Abdelrahim et al. [33] ont examiné les effets de la concentration (0.5 à 2%) et de la température (30 à 90°C). Les mesures sont effectuées à l'aide d'un rhéomètre rotatif Haake RV20. Les résultats sont modélisés à l'aide d'une loi de puissance dont les paramètres sont analysés en fonction de la température. Ghannam et Esmail et al. [7] ont effectué une étude rhéologique complète, dans la gamme 1-5%.

Le comportement non Newtonien est de plus en plus marqué lorsque la concentration augmente. Les fluides sont rhéofluidifiants, thixotropes et viscoélastiques.

Une importante étude (Classen et Kuliche [34]) concernant différents dérivés cellulosiques en solution dans l'eau fait le point sur la détermination de la viscosité intrinsèque, le comportement non Newtonien et les propriétés rhéologiques en relation avec la conformation des chaînes et les possibilités d'associations.

Des études portent également sur des mélanges de CMC avec d'autres polysaccharides ou sur des modifications à apporter à la chaîne de CMC de manière à obtenir des propriétés analogues à celle d'une solutions de Xanthane [35], mais cela sort du cadre de notre étude.

Enfin et, bien qu'il soit largement utilisé dans les suspensions d'argile on relève dans la littérature assez peu de documents consacrés à l'influence du CMC sur les propriétés rhéologiques des suspensions d'argile [17] [36]

II. Etude expérimentale à 20°C

1. Préparations des échantillons

Le CMC utilisé est fourni par prolabo VWR. La quantité de poudre de CMC souhaitée, est dissoute dans 100g d'eau déminéralisée, et agitée pendant 24h, à l'aide d'agitateurs magnétiques.

Trois CMC sont utilisés, correspondant à trois gammes de viscosité et nommés respectivement LV, MV et HV. Le fabricant donne les indications suivantes:

<p>CMC HV</p> <p>Carboxymethylcellulose sodium salt (high viscosity) 500g VWR International Ltd / BDH - GPRTM Viscosity of 1% aqueous solution at 20°C : 1500 to 2500 cp Loss on draying at 110°C : Not more than 10%</p>
<p>CMC MV</p> <p>Carboxymethylcellulose sodium salt (1Kg) VWR prolabo / BDH Viscosité à 25°C: (C = 2/ H2O) (sps) ... 300 – 700 H2O ... Max 8%</p>
<p>CMC LV</p> <p>Carboxymethylcellulose sodium salt (low viscosity) 500g VWR International Ltd Viscosité 1% solution dans l'eau à 20°C : 30 – 70 mPa Perte par sechage à 110°C < 10% PH-Valeur dans l'eau 20°C : 6-8</p>

Tableau 2.1: Données techniques de CMC, par VWR Prolabo

Le CMC HV est préparé d'une manière différente, il est dissout dans une eau déminéralisée, préchauffée à 50°C. L'agitation se fait de la même manière, mais avec un agitateur magnétique chauffant à une température maintenue à 50°C. Ceci, permet l'homogénéisation du CMC HV, sans pour autant modifier la structure du

polymère. Les concentrations de CMC étudiées varient de 0.1 à 2.5 % w/w. Toutes les préparations, sont ensuite conservées dans un incubateur (Binder) à 20°C.

Les essais sont réalisés sur deux rhéomètres à contrainte imposée AR2000 et Rhéoscope1. Ces deux instruments sont équipés de géométries cône-plan, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.2. Les résultats provenant des deux rhéomètres sont équivalents. Ceci a été démontré à partir de tests d'écoulement permanent sur une huile de silicone Newtonienne.

Pour toutes les mesures rhéologiques, les géométries adoptées sont cône-plan. Afin de minimiser l'évaporation pendant les mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée avec de l'eau.

	AR2000	Rhéoscope 1
Matière	acrylique	Acier
Caractéristiques	Tronqué	Tronqué
Diamètre (mm)	40	35
Angle (°)	2	2
Fournisseur	TA Instrument	TermoHaake

Tableau 2.2: Caractéristiques des géométries de mesure des rhéomètres AR 2000 et Rhéoscope 1

Pour la suite, les différents échantillons seront dénommés de la manière suivante: CMCn XV: solution aqueuse de CMC ; concentration = n% w/w. XV = LV ou MV ou HV.

CMC	HV	MV	HV
pH	7,54	7,54	7,4
NaCl (ppt)	2	2	1,73
Conductivité (mS/cm)	1,5	1,6	1,27
Résistivité ($\mu\Omega$.cm)	870	826	896

Tableau 2.3: Les caractéristiques des trois CMC utilisés (LV, MV et HV)

Le tableau 2.3 illustre les caractéristiques des CMC que nous avons utilisés (LV, MV et HV). Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre. Les autres paramètres (salinité, conductivité et résistivité) sont mesurés avec un conductimètre. Les deux appareils sont de marque Eutech Instruments.

Dans la suite, nous désignerons par « nXV », une solution de CMC XV (X=L, M ou H), à la concentration n%.

2. Détermination de la viscosité intrinsèque

Le LPMT a eu l'opportunité de tester un prototype de viscosimètre dont le principe est basé sur celui du viscosimètre capillaire. Les viscosités ont donc été mesurées à l'aide d'un viscosimètre capillaire classique à 25°C et à l'aide du prototype à 23°C (température ambiante).

La viscosité réduite obtenue en fonction de la concentration pour les solutions aqueuses de CMC LV, MV et HV est représentée ci-dessous :

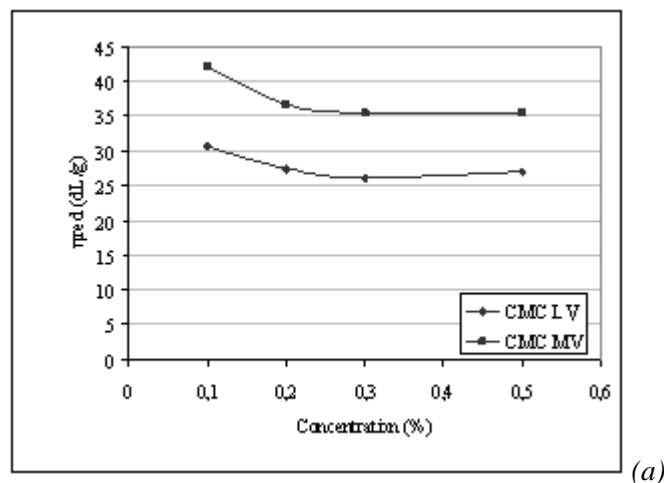
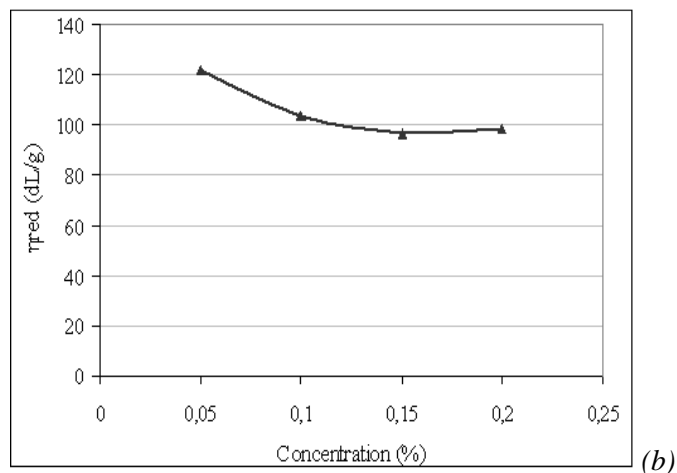


Figure 2.9: Viscosité réduite et viscosité inhérente en fonction de la concentration:
 a) CMC LV et MV, b) CMC HV (prototype)

On constate d'après la figure 2.9 une remontée de la viscosité réduite lorsque la concentration tend vers zéro. Ceci confirme le caractère polyélectrolyte du

polymère. Afin d'éliminer cet effet, on effectue de nouvelles mesures en présence de sel (0.1M NaCl). Les figures 2.10 représentent la viscosité en fonction de la concentration. Le lissage des courbes est effectué avec un polynôme du second degré en imposant la valeur de la viscosité de l'eau à 23°C pour la concentration 0%.

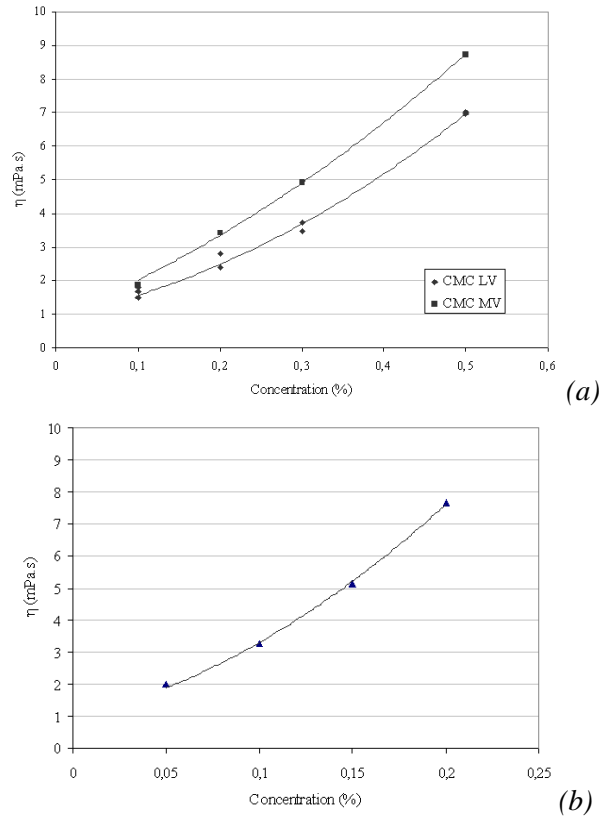
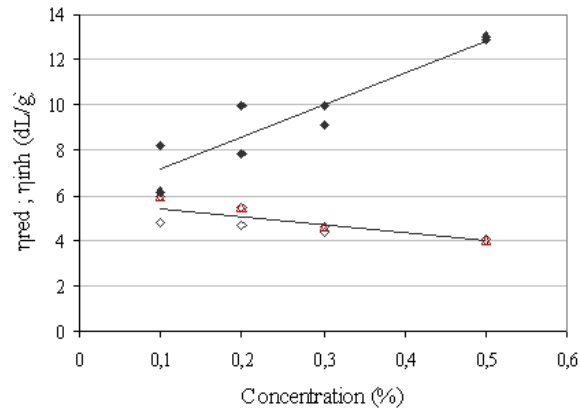


Figure 2.10 : Viscosité en fonction de la concentration:
a) CMC LV et MV, b) CMC HV

On peut tracer ainsi la viscosité spécifique et la viscosité inhérente en fonction de la concentration (fig. 2.11).



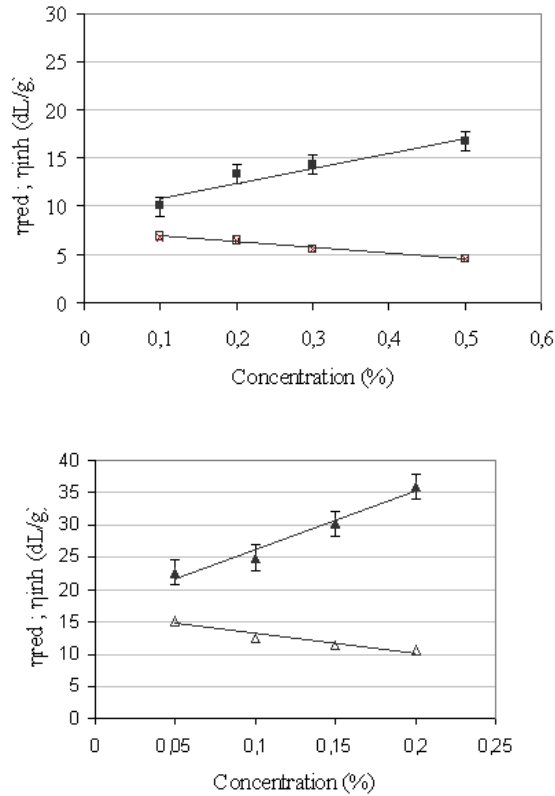


Figure 2.11: Viscosité réduite et viscosité inhérente en fonction de la concentration:
a) CMC LV, b) CMC MV et c) CMC HV

L'extrapolation à concentration nulle donne une valeur de la viscosité intrinsèque qui conduit à des estimations de la masse molaire du polymère.

Pour déterminer les masses molaires des différents CMC, il faut connaître les paramètres de la loi de Mark-Houwink. ($[\eta] = KM^a$). Ces paramètres sont donnés dans le « Handbook of Polymers ». Pour le cas du CMC en solution aqueuse avec 0.1M NaCl ces paramètres sont : $K=12.3 \cdot 10^{-5} \text{ dL/g}$ et $a = 0.91$.

A partir de ces données, on a pu estimer les masses molaires respectives des trois CMC dont nous disposons: 135000 g/mol pour CMC LV, 206000 à 230000 g/mol pour CMC MV et 435000 à 450000 g/mol pour CMC HV.

Il faut cependant noter que lors des mesures, le gradient de vitesse n'est pas nul et est de 300s^{-1} environ. Il se peut donc que la viscosité intrinsèque soit sous-estimée, en particulier pour HV du fait du caractère non-Newtonien de la solution aux concentrations considérées.

La figure 2.12 Montre les données ramenées à gradient nul, compte tenu des mesures de viscosité non Newtonienne faites par ailleurs, pour HV :

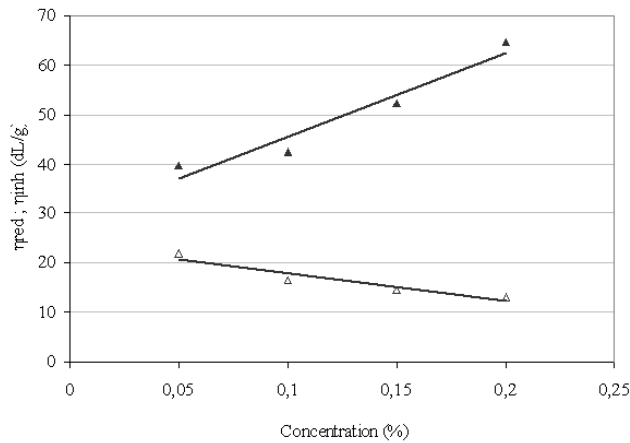


Figure 2.12: Viscosité réduite et viscosité inhérente de CMC HV, à gradient nul

L'extrapolation à concentration nulle conduit alors à une masse molaire de l'ordre de 710000g/mol. Compte tenu de la difficulté de réalisation des mesures et des incertitudes expérimentales, les valeurs sont en assez bon accord avec celles qui sont usuellement données pour ces trois gammes de viscosité (tableau 2.4).

	CMC LV	CMC MV	CMC HV
Masse molaire (g/mol)	90000	250000	700000

Tableau 2.4: Masses molaires des trois types de CMC

3. Etude rhéologique en cisaillement permanent

Concernant l'étude en écoulement permanent, le type de sollicitation employé consiste à appliquer une rampe montante continue. Le protocole de mesure, est déterminé pour tout essai d'écoulement permanent de la manière suivante:

- agitation magnétique douce pendant une heure, pour assurer l'homogénéisation de la solution;
- pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement constante 10 s^{-1} , pendant 2 min afin d'homogénéiser le fluide sous la géométrie, suivi d'un repos de 10 min.
- rampe montante à un pas de contrainte de cisaillement de 0.033 Pa/s .

3.1 Comparaison entre pré-cisaillement à vitesse de cisaillement et contrainte de cisaillement imposées

Pendant la phase de pré-cisaillement, on a choisi d'imposer une vitesse de cisaillement faible et constante de valeur 10s^{-1} , pendant 2 min, avant de passer au repos de 10 min, pour ensuite entamer le test rhéologique.

Ce protocole de pré-cisaillement, est préféré à un pré-cisaillement à contrainte constante, pour assurer une vitesse faible, qui peut être contrôlée, quelle que soit la viscosité de la solution de polymère. On peut donc fixer un seul protocole de pré-cisaillement indépendamment de la concentration de la solution. Ce choix, bien qu'en rampe on fasse fait varier la contrainte de cisaillement, et non pas le gradient de vitesse, a été comparé avec un pré-cisaillement en contrainte de cisaillement faible. On remarque d'après la figure 2.13, que les courbes d'écoulement sont équivalentes et que le choix d'imposer une vitesse de cisaillement ou une contrainte de cisaillement lors du pré-cisaillement, n'a pas d'influence sur le comportement des solutions aqueuses de CMC.

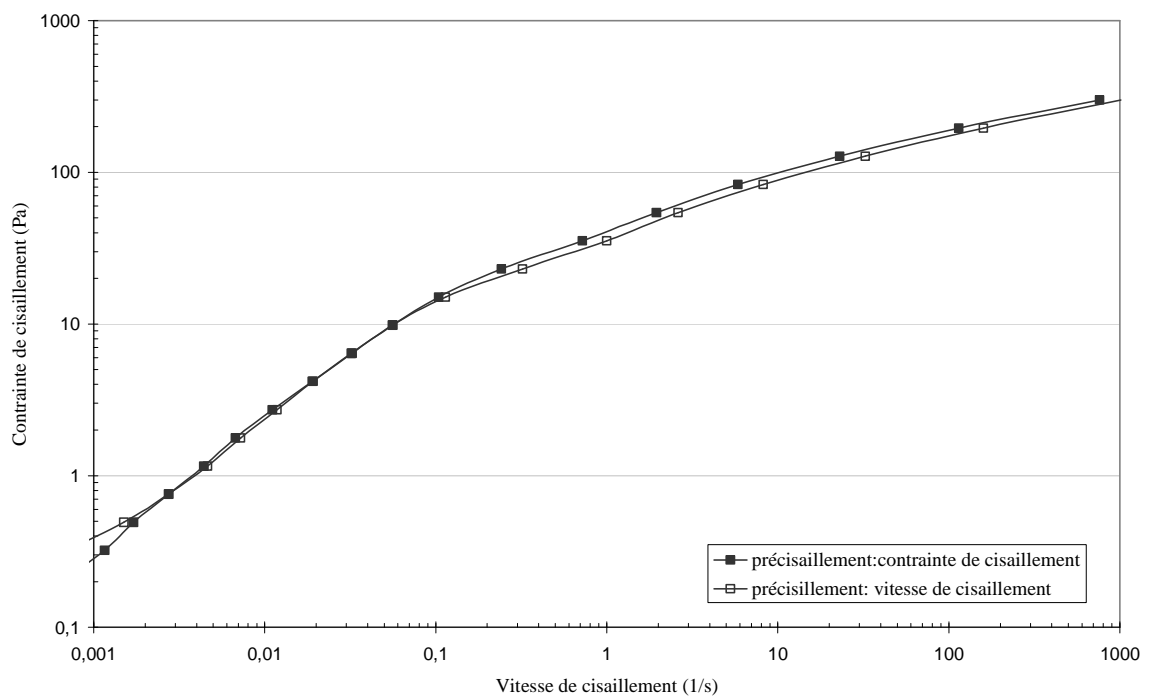


Figure 2.13: Comparaison entre vitesse et contrainte de cisaillement imposés lors du pré-cisaillement

3.2 Viscosité des solutions de CMC HV

3.2.1 Courbes d'écoulement

La figure 2.14 présente les rhéogrammes τ en fonction de $\dot{\gamma}$ des solutions de CMC HV, en coordonnées log-log. La viscosité apparente augmente quand la concentration augmente. Cette augmentation est due à l'augmentation des interactions intermoléculaires entre molécules de CMC [32][7]. On remarque l'absence de contrainte seuil pour toutes les concentrations étudiées. Le comportement des solutions aqueuses de CMC est bien non-Newtonien.

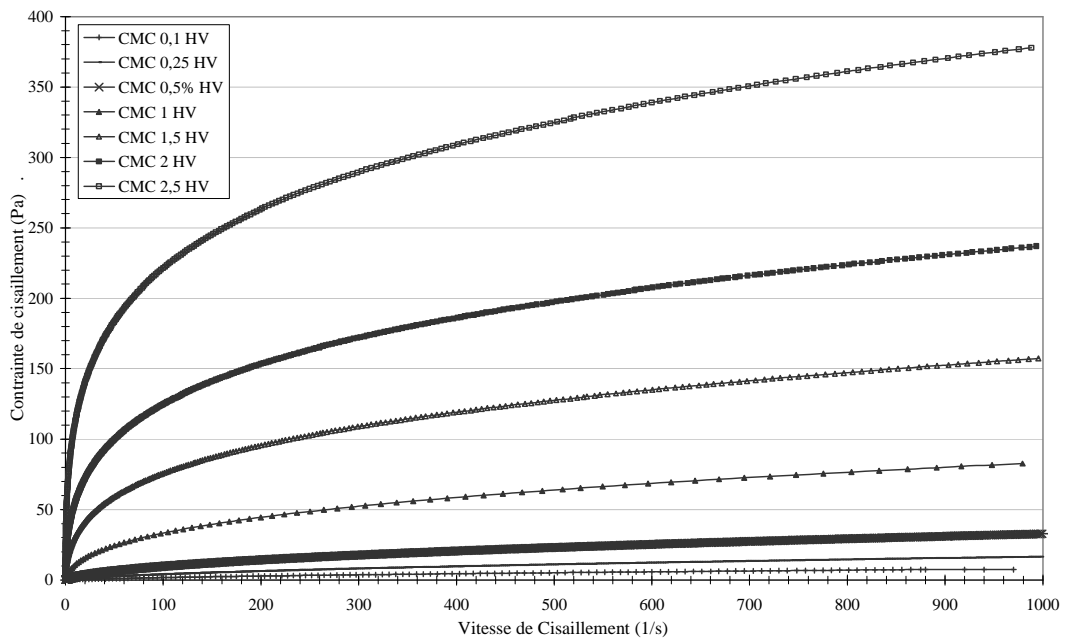


Figure 2.14: Rhéogrammes des solutions aqueuses de CMC HV (concentrations 0.1% - 2.5%)

3.2.2 Modélisation

La figure 2.15 présente la viscosité η en fonction du gradient de vitesse $\dot{\gamma}$, déduite des rhéogrammes (fig. 2.14).

Bien que la loi de puissance ($\tau = k\dot{\gamma}^n$) permette de résoudre un bon nombre de problèmes d'écoulement de fluides non-Newtoniens, d'après les courbes d'écoulement dont nous disposons, cette loi ne convient pas [17]. Elle décrit très mal le comportement à faible taux de cisaillement, et les paramètres k et n , n'ont pas d'interprétation claire en termes de paramètres microscopiques tels que la masse molaire.

Le modèle de Cross, défini au chapitre I est donné par l'équation:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^m} \quad (2.7)$$

où η est la viscosité au gradient ($\dot{\gamma}$); η_0 est la viscosité à cisaillement nul; η_{∞} est la viscosité à cisaillement infini; λ_c est un temps caractéristique de relaxation du fluide et m est un paramètre sans dimension, mesurant la rapidité de la décroissance de la viscosité dans la zone de fluidification. Une valeur de zéro pour m indique le comportement Newtonien.

Sur nos résultats, on observe un plateau Newtonien et une zone de fluidification.

On peut donc adapter le modèle de Cross simplifié ($\eta_{\infty} \rightarrow 0$):

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + (\lambda_c \dot{\gamma})^m} \quad (2.8)$$

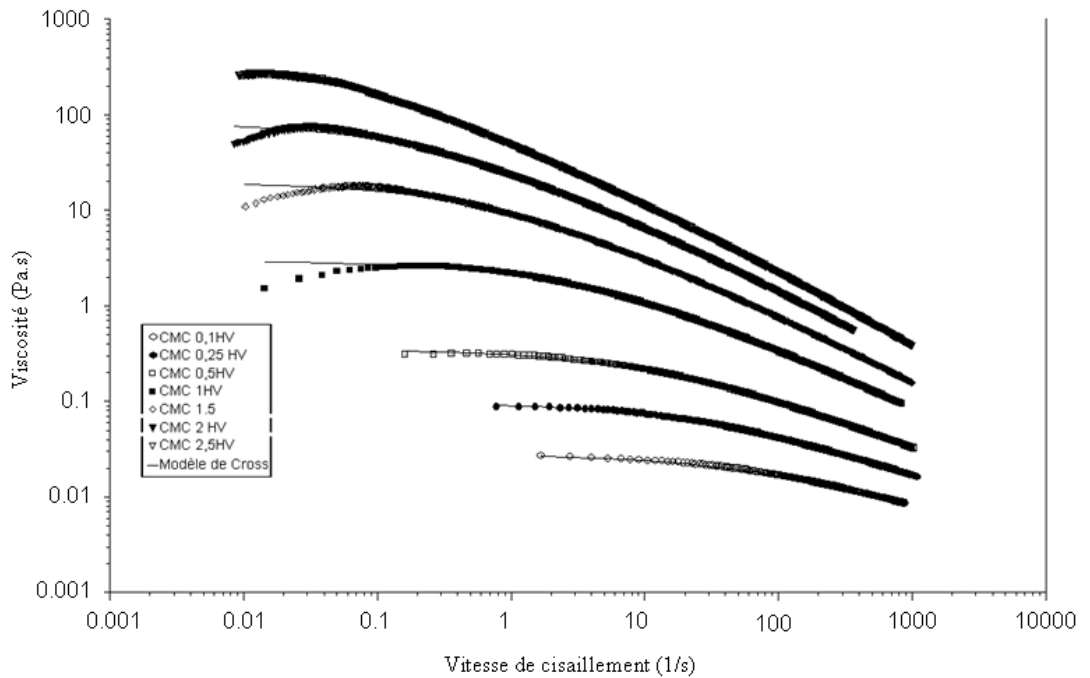


Figure 2.15: Modèle de Cross, et courbes de viscosité (Pa.s) vs vitesse de cisaillement (s^{-1}) pour les solutions CMC HV (log-log).

Les constantes du modèle de Cross pour les solutions aqueuses de CMC HV, sont données dans le tableau 2.5.

CMC HV (%)	λ_c (s)	m	η_0 (Pa.s)
0.1	0.03	0.65	0.03
0.25	0.08	0.60	0.09
0.5	0.14	0.62	0.32

1	0.35	0.67	2.84
1.5	0.99	0.68	17.95
2	1.72	0.68	50.60
2.5	4.63	0.71	274

Tableau 2.5 : Paramètres du modèle de Cross, CMC HV.

La figure 2.16 montre que les viscosités à cisaillement nul η_0 , ainsi que le temps caractéristique λ_c , augmentent avec la concentration en CMC.

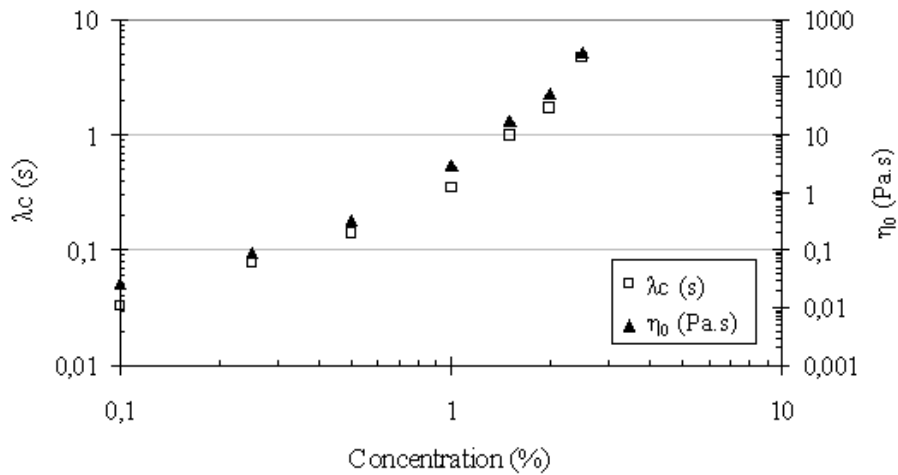


Figure 2.16: Paramètres du modèle de Cross, CMC HV

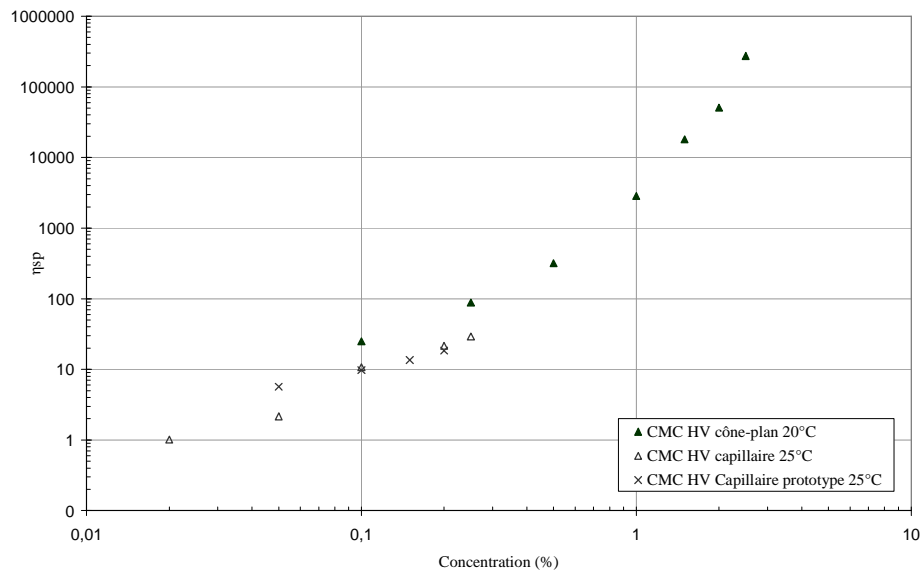


Figure 2.17: Viscosité spécifique des solutions CMC HV, en fonction de la concentration: AR2000 et rhéomètre capillaire.

La figure 2.17, représente l'évolution de la viscosité spécifique η_{sp} , à gradient nul déterminées à partir du rhéomètre AR2000 (concentrations de CMC HV de 0.1 à 2.5%) à 20°C et d'un rhéomètre capillaire (concentrations CMC HV de 0.02 à 0.25%) à 25°C . On remarque que pour les faibles concentrations $c < 0.1\%$ la pente de la courbe est égale à 1. Le régime est dit dilué et $c < c^*$. Lorsque la concentration en CMC augmente, la pente devient égale à 2. Et pour $c \geq 0.7\%$, la pente est de l'ordre de 4.7. On est alors en régime semi-dilué enchevêtré.

3.3 Viscosité des solutions de CMC MV

La figure 2.18 montre la représentation log-log des rhéogrammes de la solution de CMC MV, à différentes concentrations.

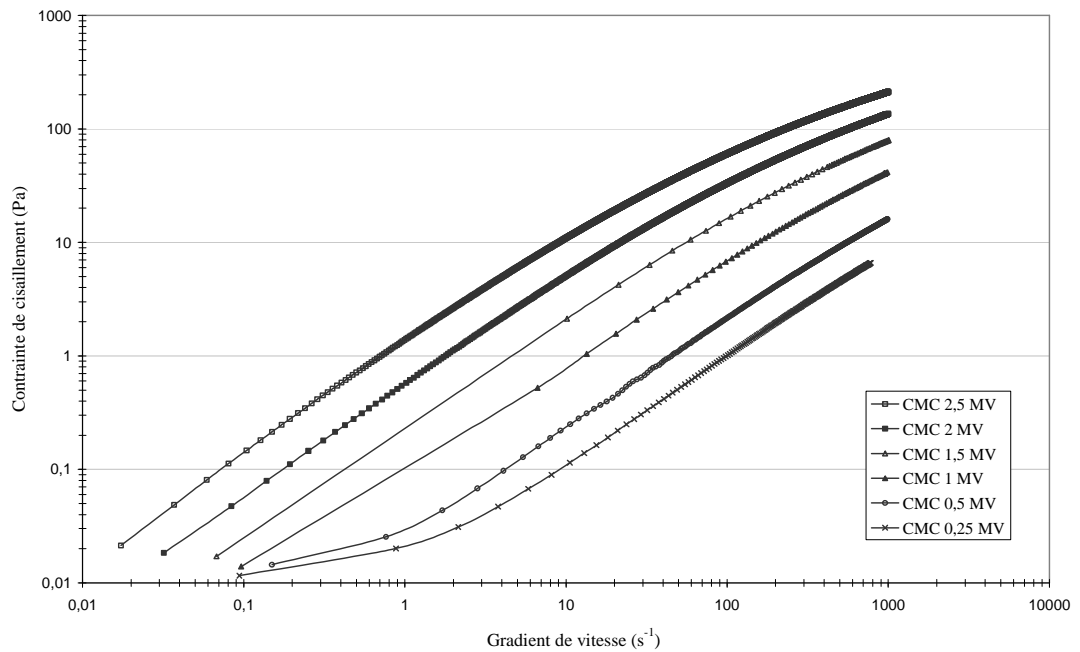


Figure 2.18: Rhéogrammes des solutions de CMC MV

La modélisation de l'évolution de la viscosité en fonction du gradient de vitesse, est représentée sur la figure 2.19.

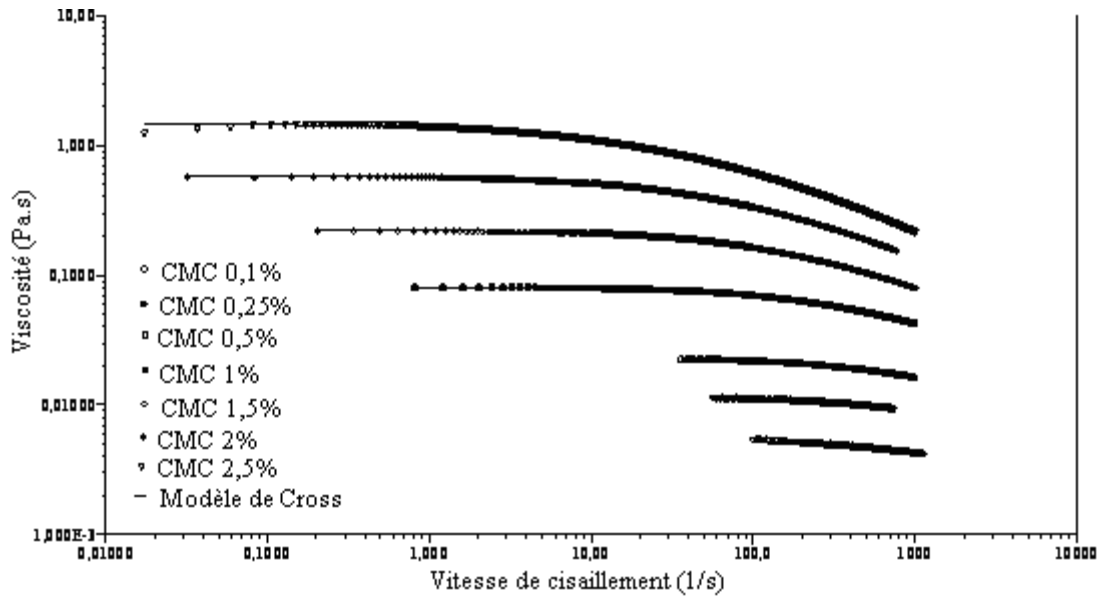


Figure 2.19 : Modélisation du comportement des solutions CMC MV

D'après la figure 2.19 on voit clairement que les courbes de viscosité en fonction du gradient de vitesse présentent un plateau Newtonien, et suivent le modèle de Cross.

Les paramètres du modèle sont indiqués dans le tableau 2.6 :

CMC MV(%)	λ_c (s)	m	η_0 (Pa.s)
0.1	2E-04	0.48	0.006
0.25	8E-04	1.00	0.01
0.5	1E-03	1.01	0.02
1	2E-03	0.83	0.08
1.5	3E-03	0.75	0.22
2	7E-03	0.66	0.59
2.5	2E-02	0.61	1.47

Tableau 2.6: Paramètres du modèle de Cross pour les solutions de CMC MV

Ce tableau montre que la viscosité à cisaillement nul η_0 , ainsi que le temps caractéristique augmentent avec la concentration en CMC MV comme dans le cas des solutions de CMC HV et l'on voit apparaître sur les courbes $\eta_0(c)$ et $\lambda_c(c)$ deux régimes correspondant respectivement aux régimes dilué et semi-dilué/concentré . La figure 2.20 représente l'évolution des viscosités spécifique η_{sp} en fonction de la concentration en échelle logarithmique. La courbe n'est pas linéaire, comme pour les solutions de CMC HV.

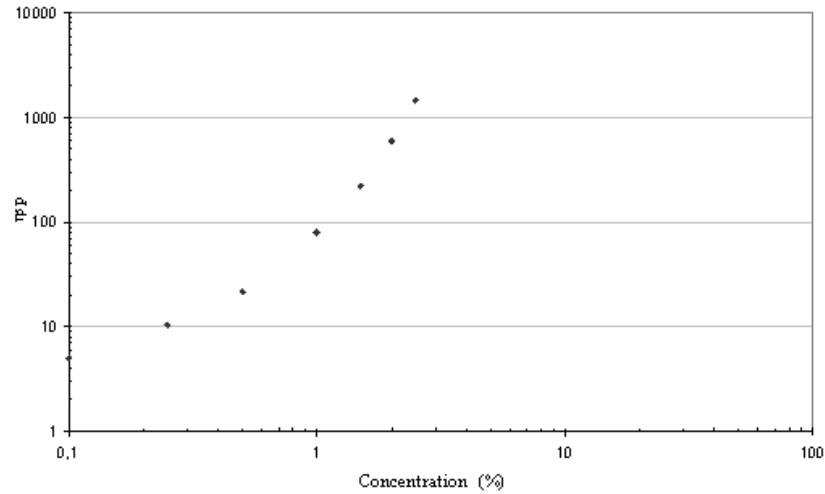


Figure 2.20 : Viscosité spécifique à gradient nul des solutions de CMC MV, en fonction de la concentration.

Pour les solutions de CMC MV, on observe le même type de comportement que pour les solutions de CMC HV. Pour $c < 0.5\%$, $\eta_{sp} \propto c$ et pour $c > 1\%$, $\eta_{sp} \propto c^{3.7}$

3.4 Viscosité des solutions de CMC LV

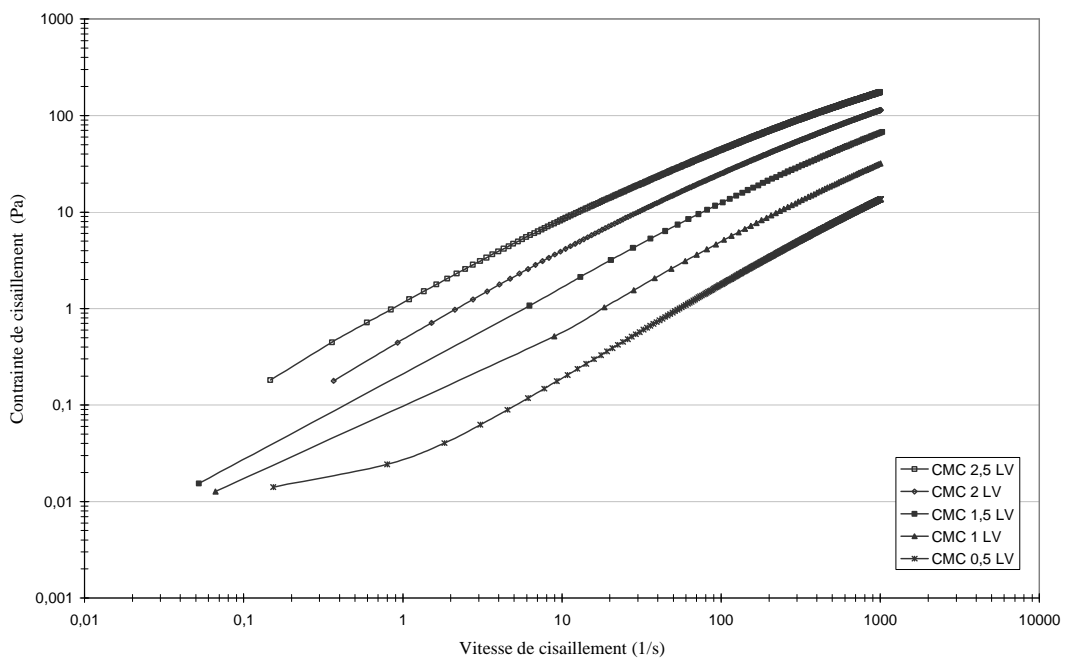


Figure 2.21 : Rhéogrammes des solutions aqueuses de CMC LV

La figure 2.21 montre les rhéogrammes des solutions de CMC LV. On représente la contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse, aux concentrations

(0.5-2.5%) en échelle logarithmique. Comme pour les solutions de CMC HV, ces rhéogrammes couvrent quatre décades de vitesse de cisaillement. Le comportement des solutions de CMC LV est rhéofluidifiant, sans contrainte seuil et la viscosité augmente quand la concentration en polymère augmente.

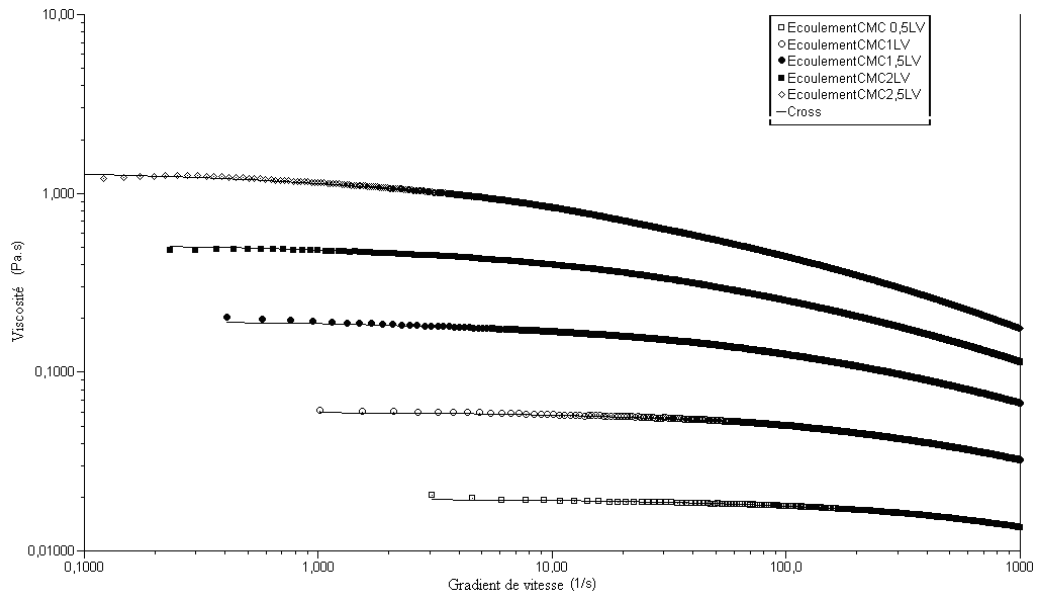


Figure 2.22: Modélisation du comportement des solutions de CMC LV

D'après la figure 2.22, on voit clairement que les courbes de viscosité en fonction du gradient de vitesse présentent, à faible vitesse de cisaillement, un plateau Newtonien, et suivent le modèle de Cross, défini précédemment. Les paramètres du modèle sont donnés dans le tableau ci-dessous :

CMC LV (%)	λ_c (s)	m	η_0 (Pa.s)
0.5	3E-04	0.66	0.02
1	1E-03	0.68	0.06
1.5	4E-03	0.53	0.20
2	1E-02	0.52	0.53
2.5	4E-02	0.51	1.36

Tableau 2.7: Paramètres du modèle de Cross, CMC LV

Ce tableau montre que les viscosités à cisaillement nul η_0 , augmentent avec la concentration en CMC LV comme dans le cas des solutions de CMC HV. Pour CMC LV le temps caractéristique λ_c augmente quand la concentration augmente.

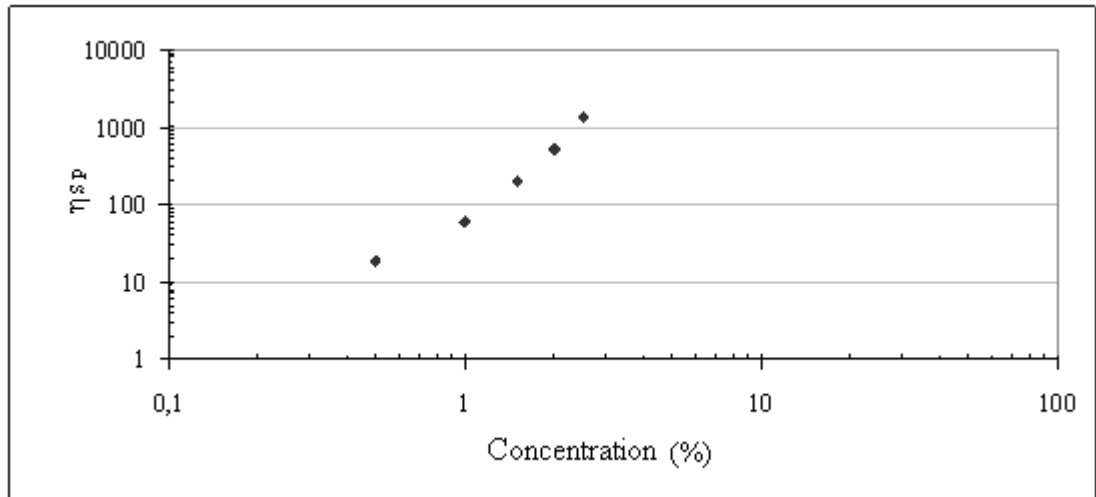


Figure 2.23: Viscosité spécifique à gradient nul des solutions de CMC LV, en fonction de la concentration.

La figure 2.23 montre l'évolution de la viscosité spécifique à gradient nul en fonction de la concentration.

Les courbes présentées sur la figure 2.24, montrent la différence entre les trois masses molaires de CMC. Plus la masse molaire augmente et plus la viscosité à une concentration donnée augmente, avec un comportement rhéofluidifiant plus marqué.

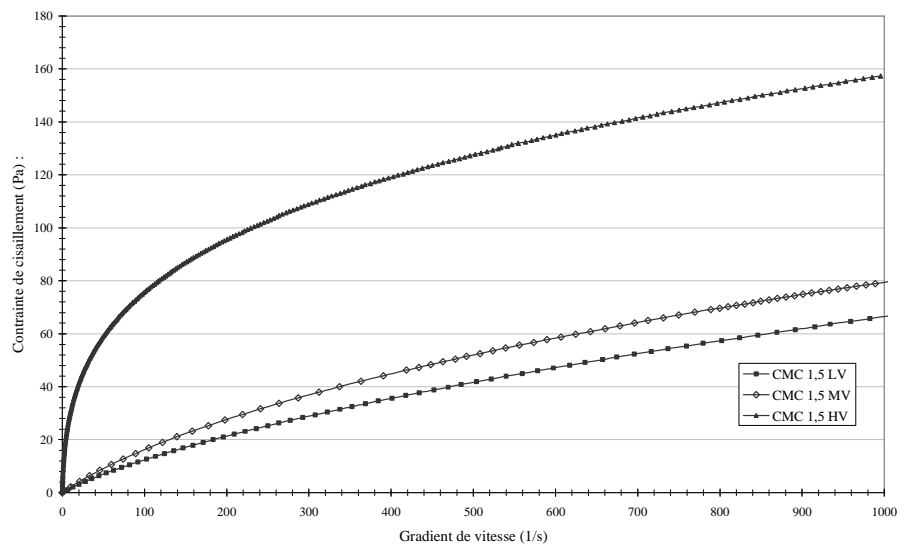


Figure 2.24: Comparaison entre rhéogrammes solutions CMC 1.5HV, 1.5MV et 1.5LV

3.5 Influence du mode de sollicitation de l'échantillon

D'après les expériences d'écoulement décrites précédemment, les échantillons sont soumis à une rampe de contrainte. La réponse du système Rhéomètre – fluide est mesurée en termes de gradient de vitesse et la viscosité est donnée par le quotient contrainte/gradient de vitesse (fig. 2.25).

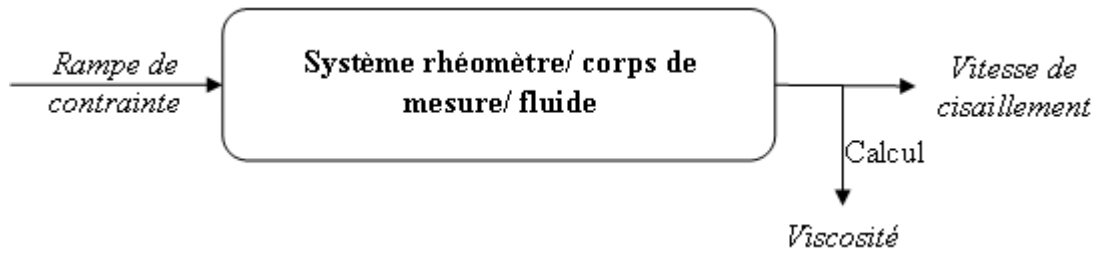


Figure 2.25: Schéma du fonctionnement du rhéomètre

Afin de savoir s'il y a une influence du mode de sollicitation sur la forme de la réponse. Nous avons réalisé plusieurs expériences sur la solution aqueuse de CMC 2 HV:

1^{er} essai : l'échantillon est soumis à deux rampes de contrainte de pentes différentes : 0.133Pa/s et 0.030Pa/s : les courbes donnant la viscosité en fonction de la contrainte ne se superposent pas.

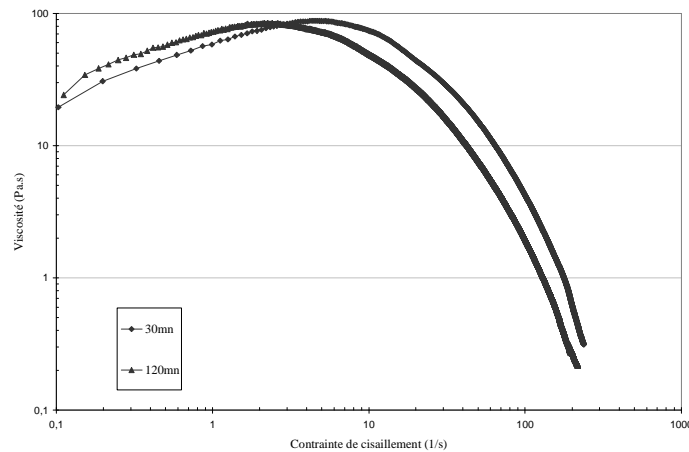


Figure 2.26 : Viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement CMC 2 HV, pente :
 ◆ 0.133Pa/s, ▲ 0.030Pa/s

2^{ème} essai: l'échantillon est soumis à une succession de paliers de contraintes d'une durée de 30s chacun, représentés ci-dessous :

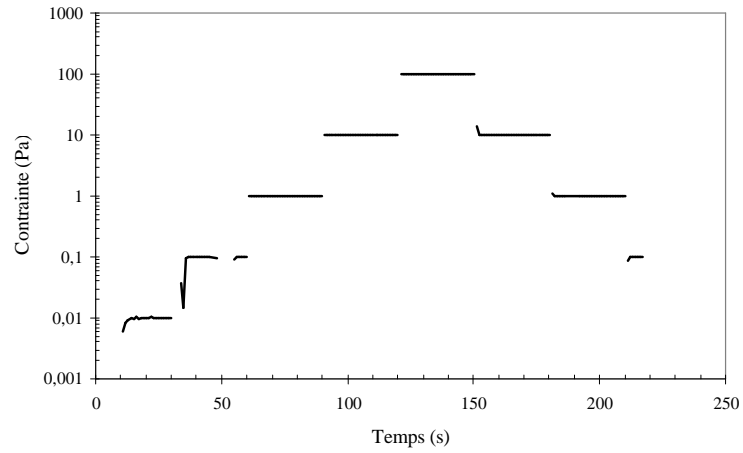


Figure 2.27: Contrainte en fonction du temps appliquée à la solution CMC 2HV

Le gradient de vitesse qui en résulte est représenté ci-dessous:

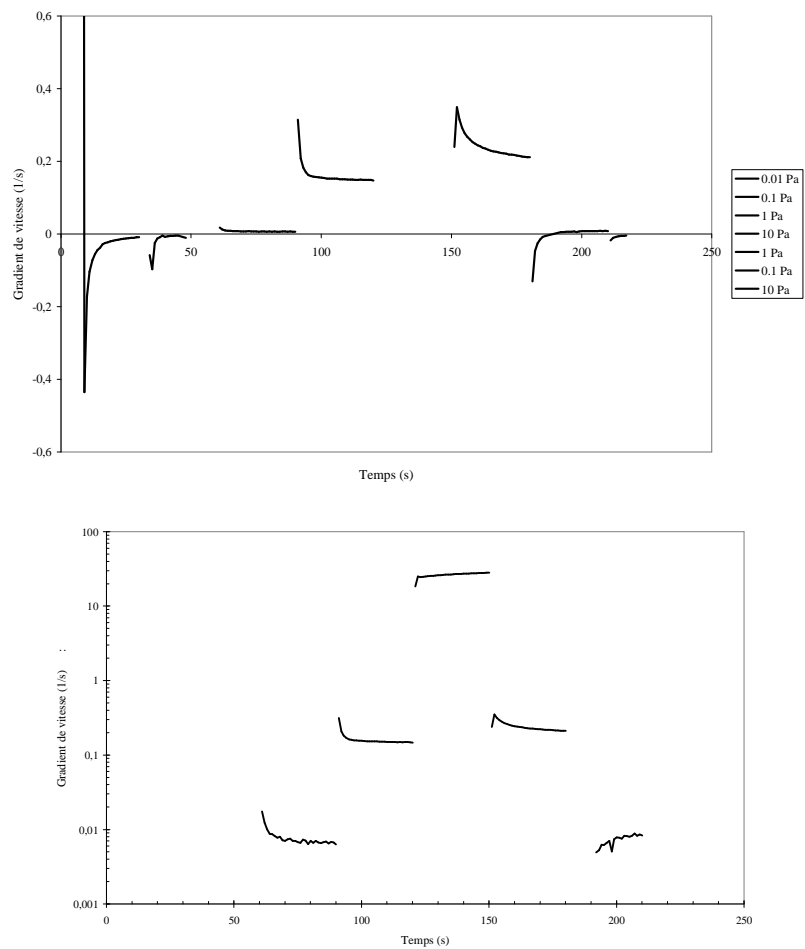


Figure 2.28: Gradient de vitesse en fonction du temps: a) échelle normale; b) échelle log-log

D'après la figure 2.28 on remarque que pour les contraintes 0.01Pa et 0.1Pa, la mesure du gradient de vitesse n'est pas significative. Pour les autres valeurs, le temps de réponse du système n'est pas négligeable. Il en sera de même pour la viscosité.

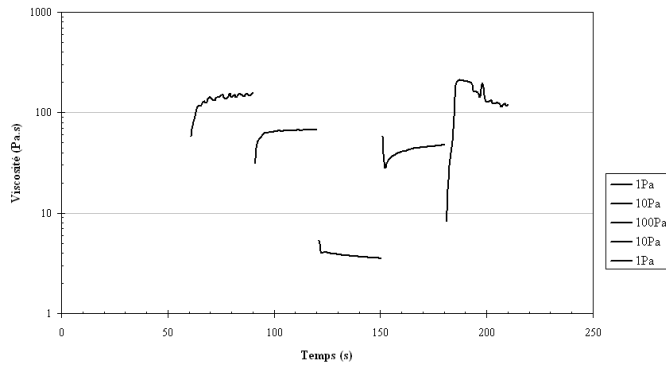


Figure 2.29 : Viscosité en fonction du temps CMC 2 HV (réponse à la contrainte de la figure 2.28)

3^{ème} essai: Il consiste en l'utilisation de la fonction « steady state » du rhéoscope 1. L'échantillon est soumis à une succession de paliers de contraintes de largeur fixée (respectivement 10, 30 et 60s pour les 3 expériences réalisées). La mesure est faite lorsque l'équilibre est atteint. Ci-dessous, les courbes représentant la contrainte en fonction du gradient (fig. 2.30). On constate, dans la première partie des courbes obtenues, une pente égale à 1 correspondant à un plateau Newtonien, clairement visible sur la figure 2.31. D'ailleurs, les mesures de viscosité effectuées à l'équilibre par F. Davard [37] pour différentes solutions de CMC présentent effectivement un plateau Newtonien.

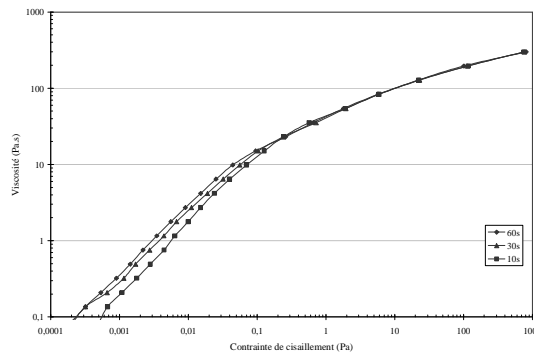


Figure 2.30: Rhéogrammes de CMC 2HV pour trois durée différentes de paliers de contrainte

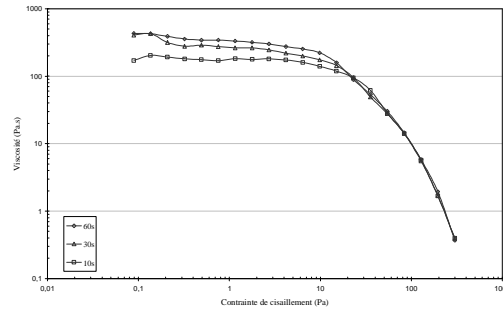


Figure 2.31 : Viscosité en fonction de contrainte de cisaillement CMC 2 HV

Par ailleurs, nous avons examiné la contrainte effectivement appliquée à l'échantillon, comparée à la contrainte théorique. Elles sont représentées ci-dessous, pour la solution 0.1HV. On constate, sur la contrainte réelle, un régime transitoire et une erreur de traînage. Aux premiers instants, le comportement s'éloigne de manière relativement importante de la rampe théorique. Aux concentrations les plus élevées, ce phénomène n'est pas observé.

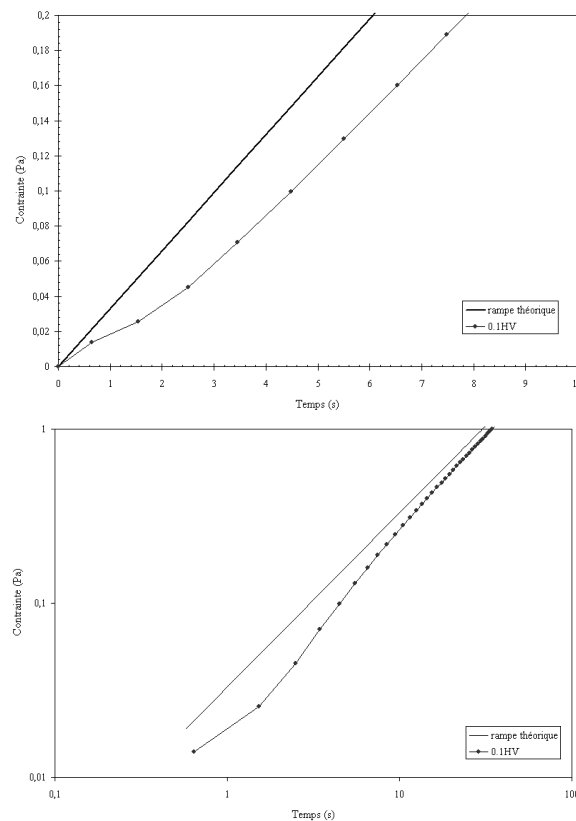


Figure 2.32 : Erreur de traînage CMC 0.1 HV

Cet écart entre la consigne et la contrainte effective est également observé sur les solutions LV et MV ; il est d'autant plus marqué que la solution est moins visqueuse. Ci-dessous, les courbes obtenues pour les solutions MV et LV aux

différentes concentrations ainsi que la viscosité correspondante, représentée en fonction du temps. Ces résultats mettent en évidence le couplage qui existe entre les effets d'inertie et le comportement viscoélastique du fluide discuté par Baravian [38].

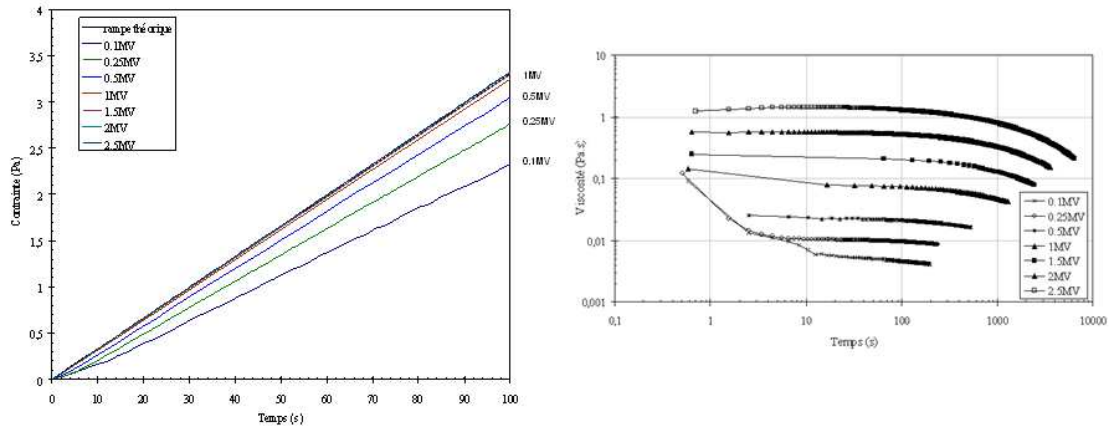


Figure 2.33: a) : Contrainte en fonction du temps CMC MV, b) : Viscosité en fonction du temps CMC MV

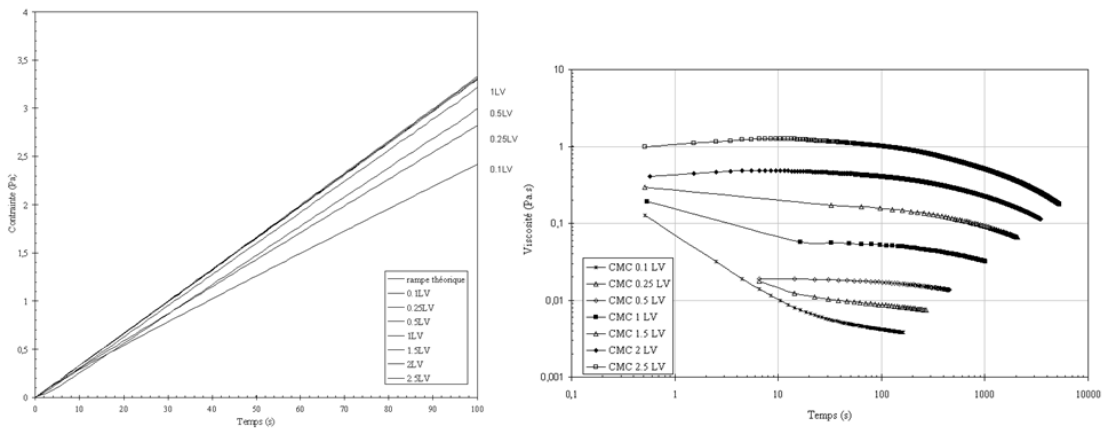


Figure 2.34: a) : Contrainte en fonction du temps CMC LV, b) : Viscosité en fonction du temps CMC LV

Dans le cas des solutions CMC HV, les courbes de viscosité en fonction du temps sont représentées ci-dessous :

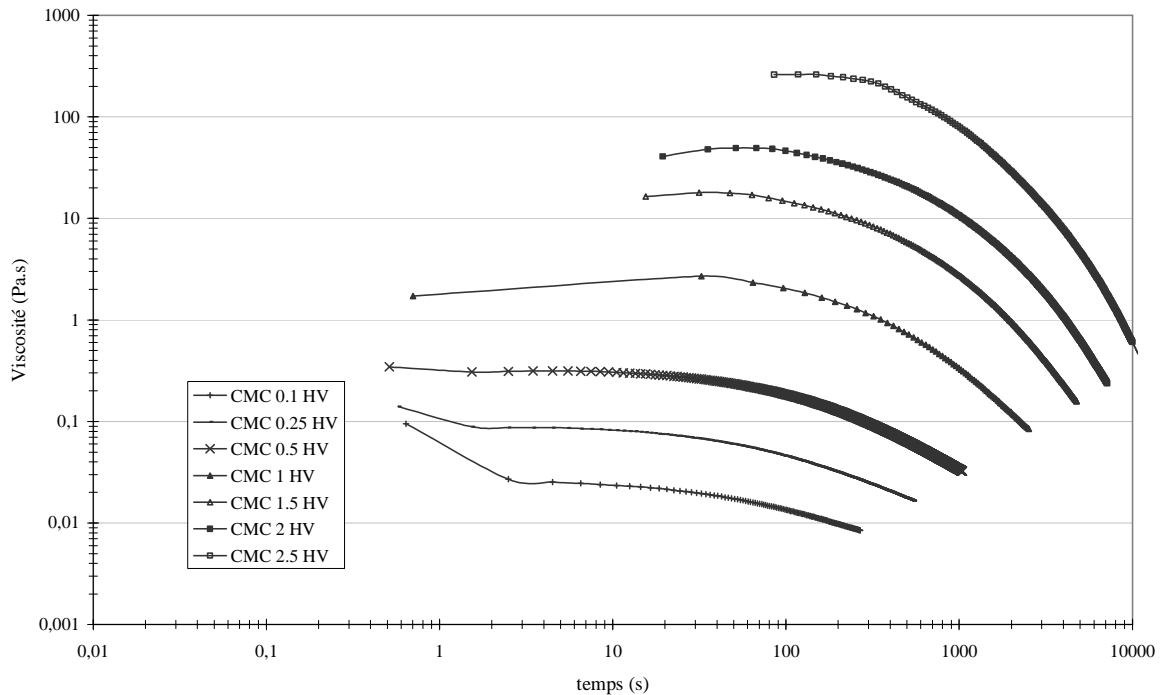


Figure 2.35 : Viscosité de CMC HV en fonction du temps

Pour une concentration en polymère supérieure à 2% pour LV et MV et 0.5% pour HV, il semble que les effets de la viscoélasticité de la solution soient prédominants, conduisant à une augmentation de la viscosité aux faibles contraintes. Alors que, pour les concentrations inférieures à 2% pour LV et MV et 0.5% pour HV, les effets de l'inertie conduiraient à une vitesse de rotation plus faible que celle que l'on aurait en régime établi et donc à une viscosité plus élevée.

4. Etude rhéologique en cisaillement oscillatoire

Les essais dynamiques sont un outil extrêmement utile pour étudier et évaluer le comportement viscoélastique des polymères. Dans cette étude, ils sont utilisés pour détecter la viscoélasticité des solutions de CMC.

L'étude des propriétés rhéologiques en régime dynamique et transitoire est effectuée pour mieux comprendre les structures responsables de ces comportements. Cette étude nous permet de caractériser les propriétés de ces solutions aqueuses tout en gardant les conditions proches de l'état de repos et sans détruire la structure interne du polymère.

Les essais ont été effectués en utilisant le rhéomètre AR 2000 en mode oscillation. Deux tests différents ont été réalisés sur toute la gamme de concentrations des

solutions aqueuses des trois types de CMC : balayage en contrainte à fréquence fixée et balayage en fréquence à contrainte fixée, dans le domaine linéaire.

4.1 Balayage en contrainte : étude de la linéarité

4.1.1 Protocole expérimental

Dans l'étude dynamique en fonction de la contrainte de cisaillement, la détermination de la région linéaire s'effectue selon trois fréquences 0.1, 1 et 10 Hz. Le protocole de balayage en contrainte utilisé est le suivant:

- une agitation magnétique douce d'une heure, pour assurer l'homogénéisation de la solution
- un pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement 10 s^{-1} pendant 2 min, suivi d'un repos de 10 min
- un balayage en contrainte de cisaillement dans un intervalle de 0.01 Pa à 20 Pa à fréquences fixes (0.1 ; 1 et 10 Hz).

Tous les essais se déroulent à une température constante de 20°C . Au cours du test, les modules G' et G'' , ainsi que la déformation sont portés en fonction de la contrainte.

4.1.2 Solutions CMC HV

Les modules G' et G'' ne dépendent pas de la contrainte jusqu'à une contrainte critique au-delà de laquelle ils décroissent (fig. 2.36). Ce comportement est classique pour des solutions de polymères.

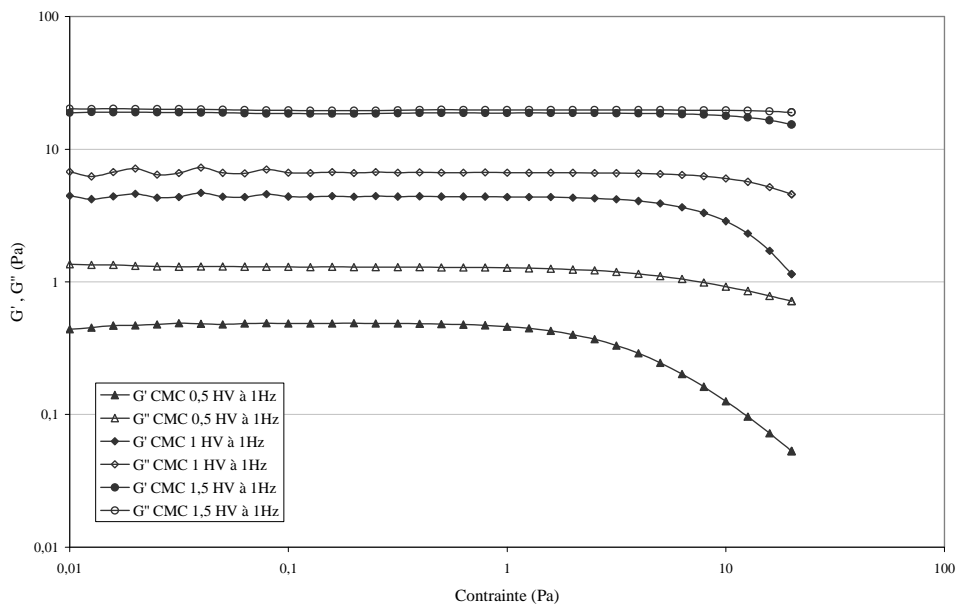


Figure 2.36: Module de conservation et de perte en fonction de la contrainte pour CMC HV à 1 Hz (concentrations de 0.5 à 1.5%).

Le tracé de l'amplitude de la déformation en fonction de l'amplitude de la contrainte (fig. 2.37) met en évidence la zone de linéarité (pente 1 en coordonnées log-log). La déformation diminue lorsque la fréquence augmente, à une contrainte donnée. Elle diminue également en fonction de la concentration à une fréquence donnée, (fig. 2.38).

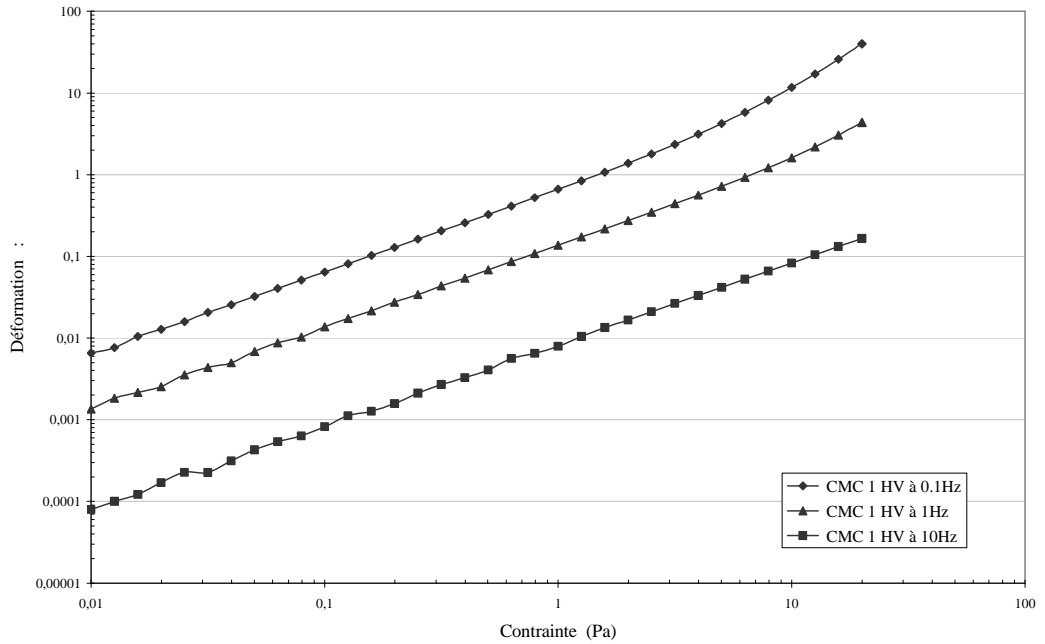


Figure 2.37: Déformation en fonction de la contrainte, CMC 1 HV (fréquences 0.1; 1 et 10 Hz)

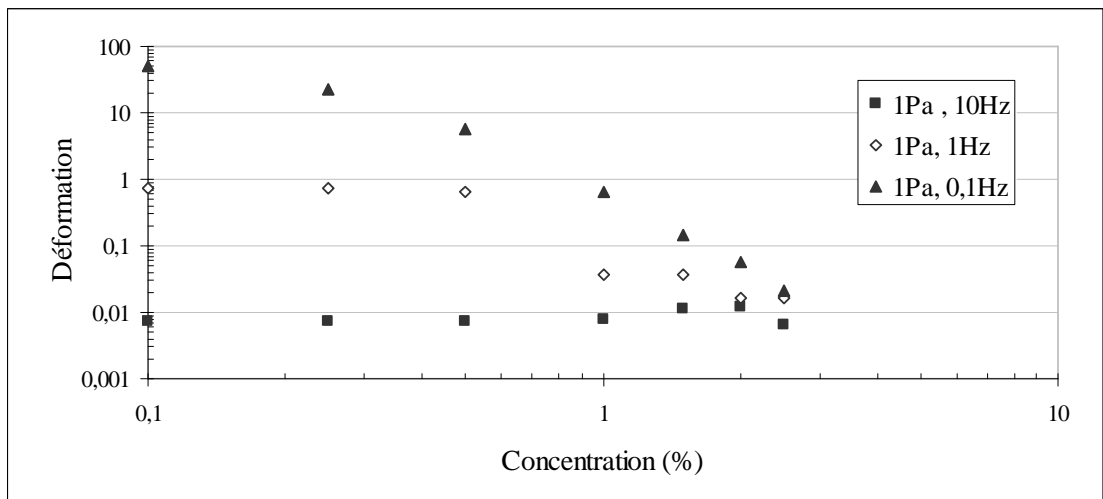


Figure 2.38 : Déformation en fonction de la concentration, à 1Pa, CMC HV

4.1.3 Solutions CMC MV

Pour les concentrations inférieures à 0.5%, les valeurs de G' ne sont pas significatives. Le fluide a un comportement purement visqueux.

Les modules de conservation G' et de perte G'' sont indépendants de la contrainte de cisaillement jusqu'à une contrainte critique de l'ordre de 2Pa et diminuent au-delà (fig. 2. 39). On constate que G'' est supérieur à G' et que l'écart entre G' et G'' est beaucoup plus élevé que pour les solutions de CMC HV. Nous avons porté les valeurs des modules au plateau en fonction de la concentration (fig. 2.40) pour les trois fréquences considérées. On constate que les modules augmentent lorsque la concentration augmente, le caractère élastique du fluide devenant plus marqué. Cet écart diminue au fur et à mesure que les concentrations en CMC augmentent.

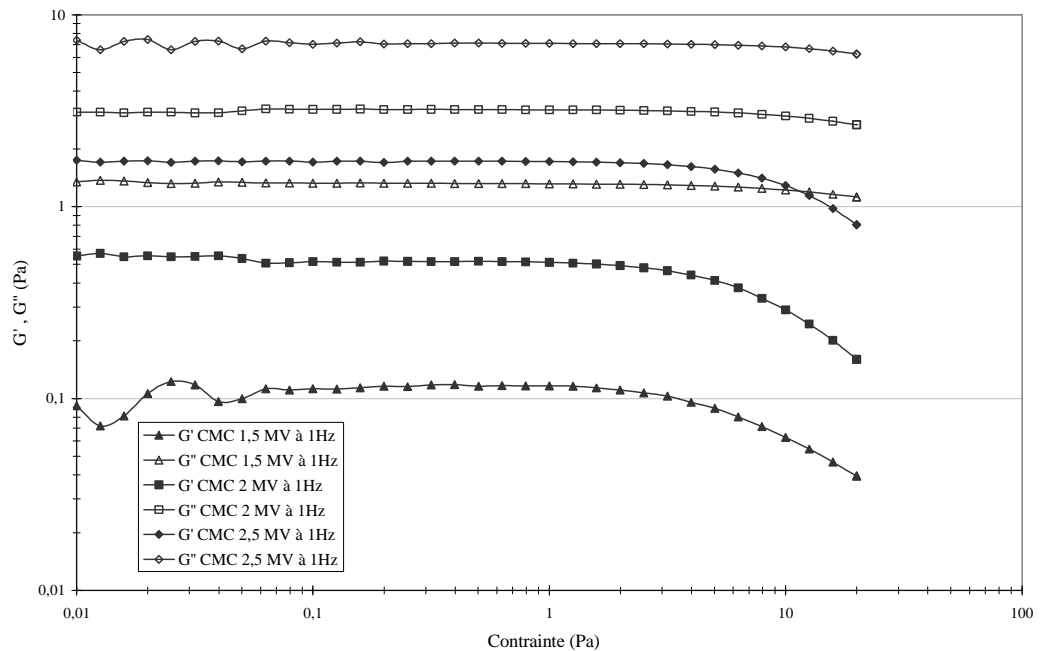


Figure 2.39 : Modules de conservation et de perte en fonction de la contrainte, CMC MV à 1 Hz

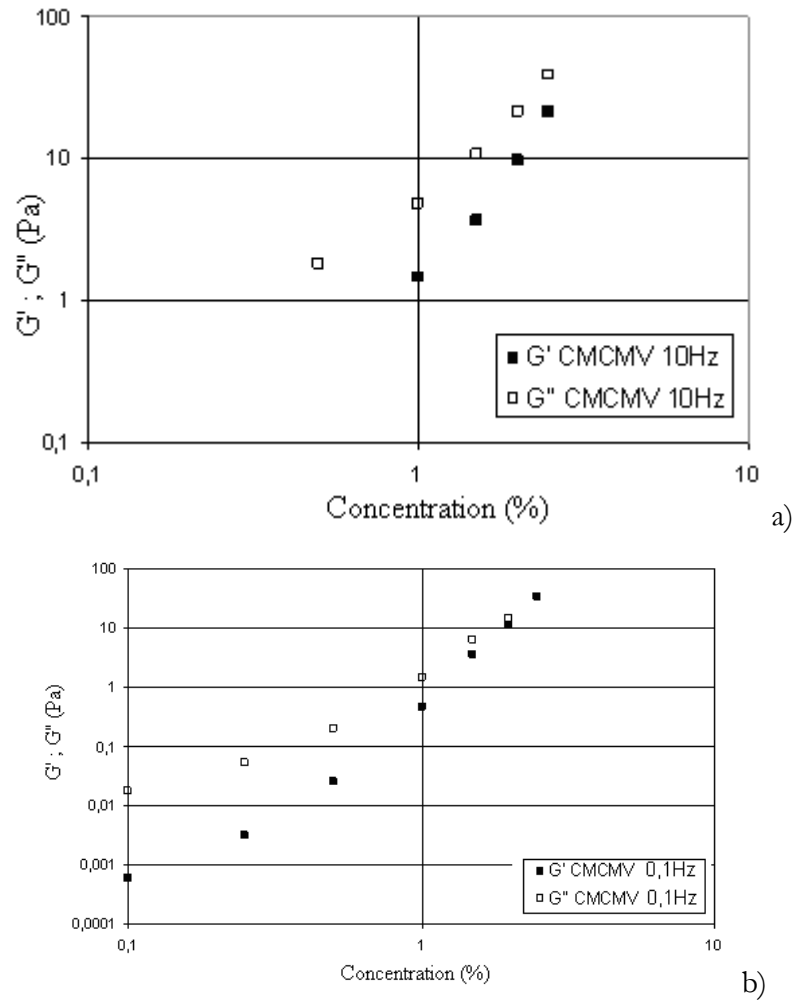


Figure 2.40: G' et G'' au plateau en fonction de la concentration à différentes fréquences, CMC MV: a) à 10Hz; b) à 0.1Hz

D'après le graphique ci-dessous, on remarque que la déformation tracée en fonction de la contrainte appliquée en échelles logarithmiques est linéaire, et diminue lorsque la fréquence augmente, à une contrainte donnée.

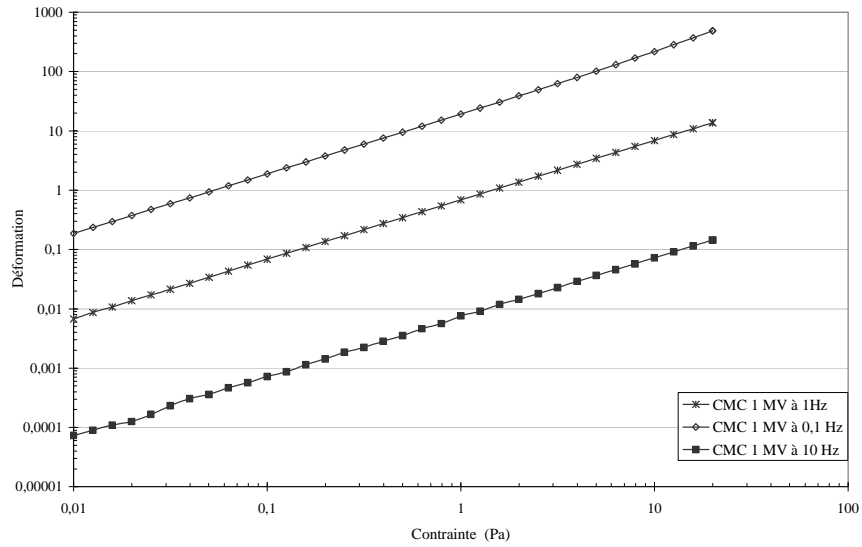


Figure 2.41: Déformation en fonction de la contrainte, CMC 1 MV, pour différentes fréquences

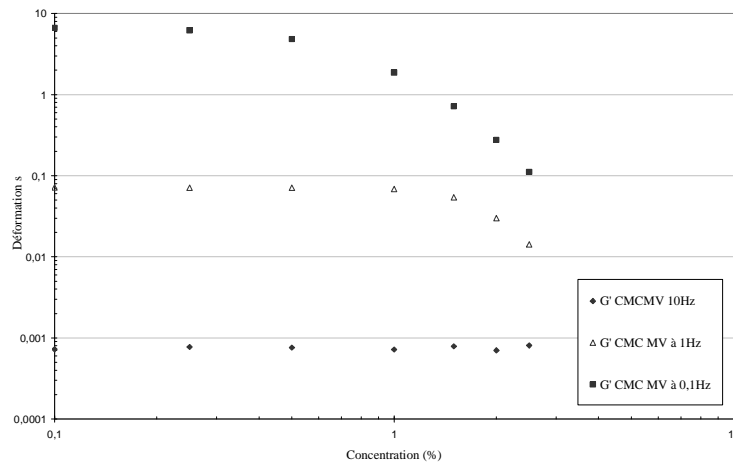


Figure 2.42: Déformation en fonction de la concentration à 1 Pa à différentes fréquences, CMC MV

Comme pour le cas de CMC HV, la déformation de CMC MV diminue en fonction de la concentration (fig. 2.42).

4.1.4 Solutions de CMC LV

Les modules de conservation G' pour les concentrations de 0.1 à 1 % n'ont pas été tracés parce qu'à ces concentrations, les solutions de CMC LV, sont diluées, et le rhéomètre ne peut pas mesurer leur élasticité.

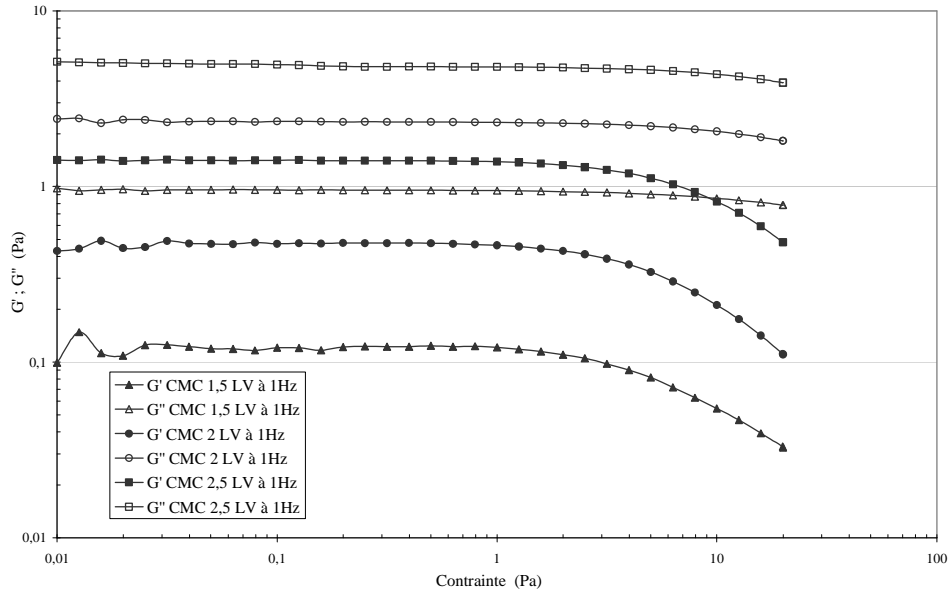


Figure 2.43 : Module de conservation et de perte en fonction de la contrainte, à 1Hz, CMC LV

Les modules de conservation G' et de perte G'' , présentent un comportement analogue à celui observé pour les solutions de CMC MV et HV (fig. 2.43). La contrainte critique est de l'ordre de 1Pa. L'élasticité de CMC LV augmente avec la concentration en CMC, ($G'(x') < G''(x)$ avec x' et x sont les concentrations en CMC LV et $x' > x$).

D'après la figure 2.44, on remarque que la déformation tracée en fonction de la contrainte appliquée en échelles logarithmiques est linéaire, et diminue lorsque la fréquence augmente, à une contrainte donnée.

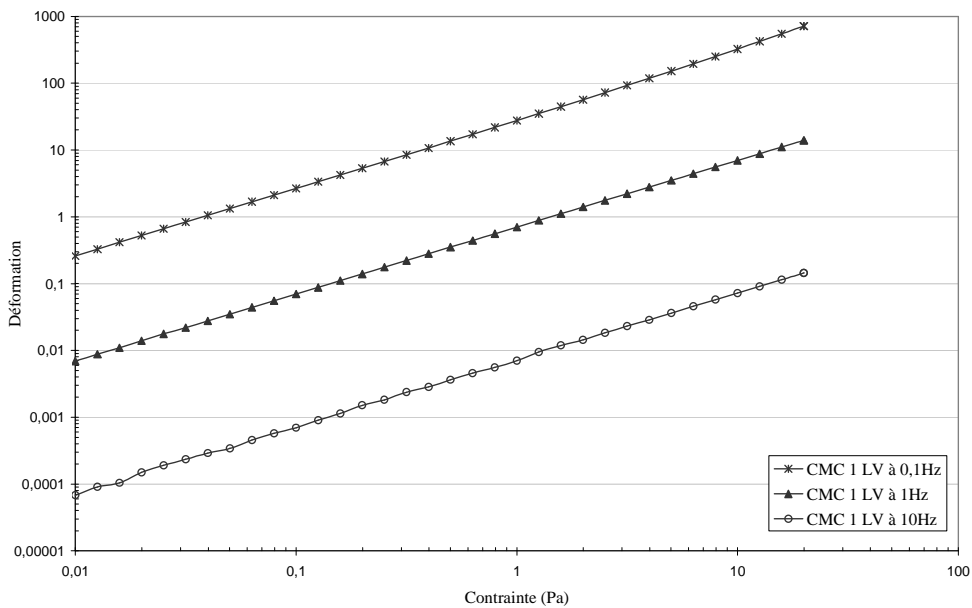


Figure 2.44: Déformation en fonction de la contrainte, CMC 1LV

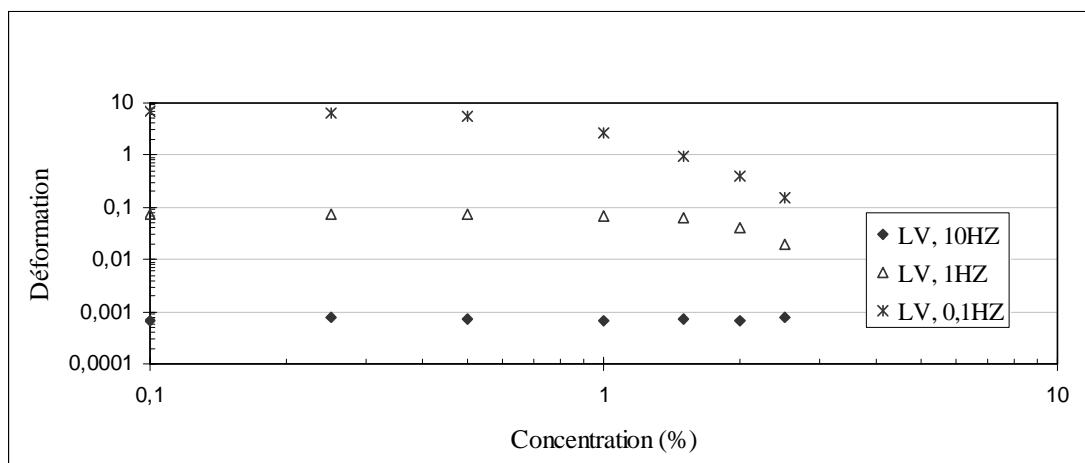


Figure 2.45: Déformation, en fonction de la concentration, à 1Pa et à différentes fréquences, CMC LV

La déformation diminue également en fonction de la concentration (fig. 2.45)

4.2 Balayage en fréquence

Une fois que la zone linéaire est établie et étudiée, des essais dynamiques ont été effectués sur les solutions aqueuses de CMC pour toutes les concentrations allant de 0.1% à 2.5% et pour les trois masses molaires (LV, MV et HV). L'amplitude utilisée pour les essais de viscoélasticité linéaire est petite, afin que la structure polymère ne soit pas détruite et reste dans son état d'équilibre, et que les fonctions matérielles soient indépendantes de l'amplitude et de la déformation. La contrainte appliquée a été fixée à 0.02 Pa, elle est dans la zone linéaire. Le protocole utilisé pour le balayage en fréquence est le suivant:

- une agitation magnétique douce de 1h, pour assurer l'homogénéisation de la solution;
- un pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement fixe de 10 s^{-1} pendant 2 min, suivi d'un repos de 10min.
- un balayage en fréquence de 10^{-3} Hz à 10 Hz, à contrainte constante de 0.02Pa.

4.2.1 Solutions CMC HV

La figure 2.46 montre l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la pulsation. Les solutions 0.1HV et 0.25HV présentent un comportement de fluide purement visqueux (G' négligeable et $G'' \propto \omega$).

Au-delà de 0.5%, on observe un comportement classique de fluide viscoélastique pour les différentes concentrations. A fréquence donnée, les modules augmentent lorsque la concentration augmente. La valeur de la pulsation ω_c pour laquelle $G' = G''$ permet d'évaluer un temps de relaxation du fluide $\lambda_c = 1/\omega_c$. Les valeurs de λ_c sont regroupées dans le tableau 2.8 et tracées sur la figure 2.48. Elles augmentent quand la concentration en polymère augmente.

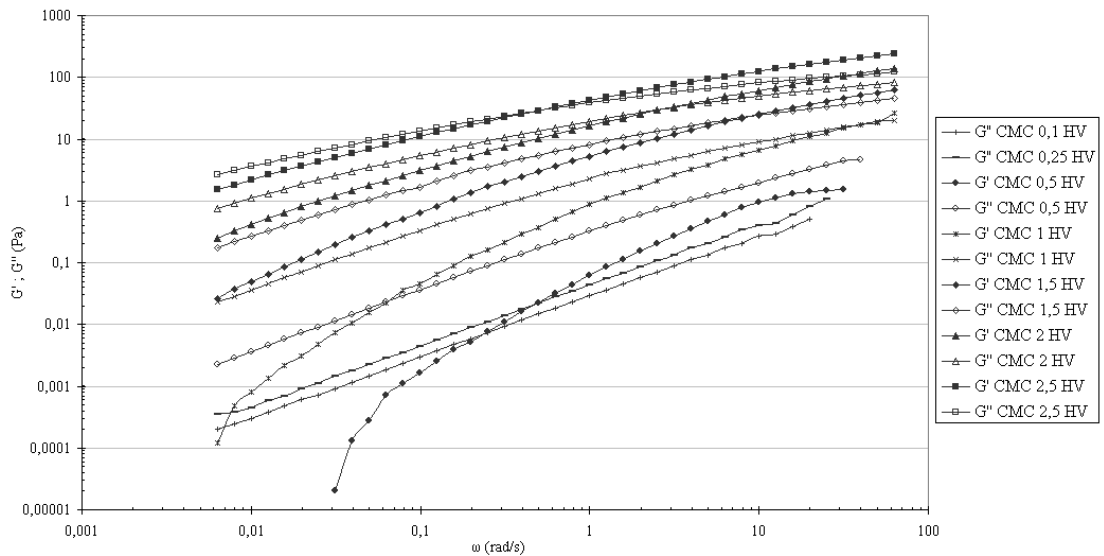


Figure 2.47 : Essai en oscillation, G' et G'' en fonction de ω (CMC HV)

Concentration %	1	1.5	2	2.5
ω_c	49,91	9,961	3,15	0,499
λ_c	0,02	0,10	0,32	2,00

Tableau 2.8 : Pulsation critique et temps de relaxation de CMC HV

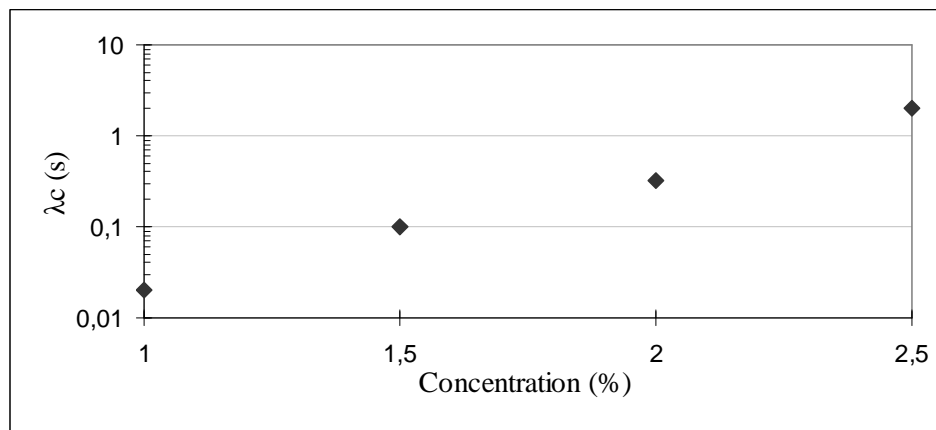


Figure 2.47: Temps de relaxation des solutions CMC HV, en fonction de la concentration

4.2.2 Solution CMC MV

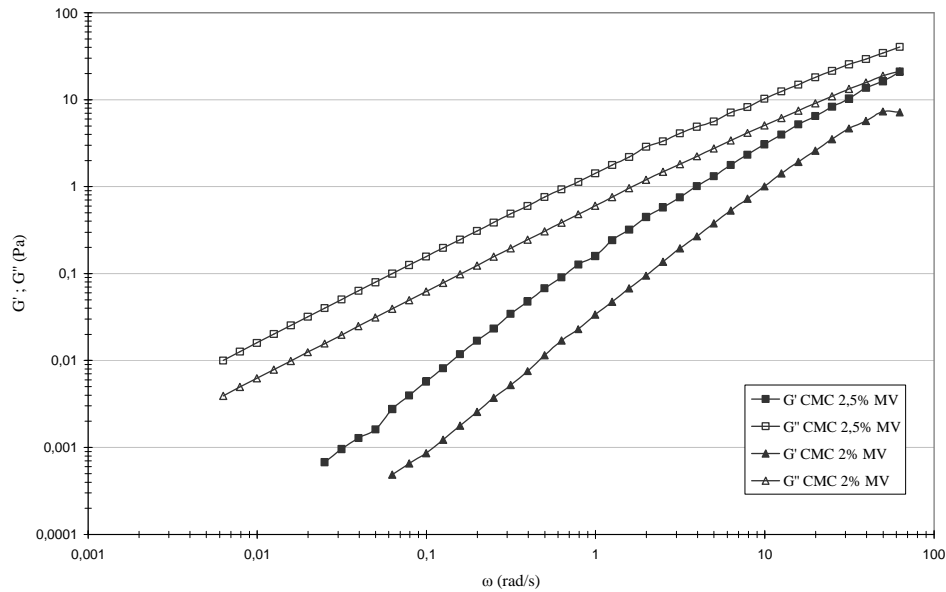


Figure 2.48: Modules de conservation et de perte en fonction de la pulsation, CMC 2MV et CMC 2.5 MV.

La figure 2.48 présente les modules G' et G'' en fonction de la pulsation pour les concentrations 2% et 2.5%. Le comportement des fluides est viscoélastique avec une prédominance du caractère visqueux, G'' est proportionnel à ω et $G' \propto \omega^2$. Le point d'intersection des courbes G' et G'' n'est pas accessible à la mesure. Il se situe à des fréquences plus élevées que dans le cas de HV, ce qui correspond à des temps de relaxation plus courts.

Pour des concentrations inférieures à 1.5%, le comportement est celui d'un fluide purement visqueux.

4.2.3 Oscillation CMC LV

La figure 2.49 présente le module de perte en fonction de la pulsation pour les solutions aqueuses de CMC LV.

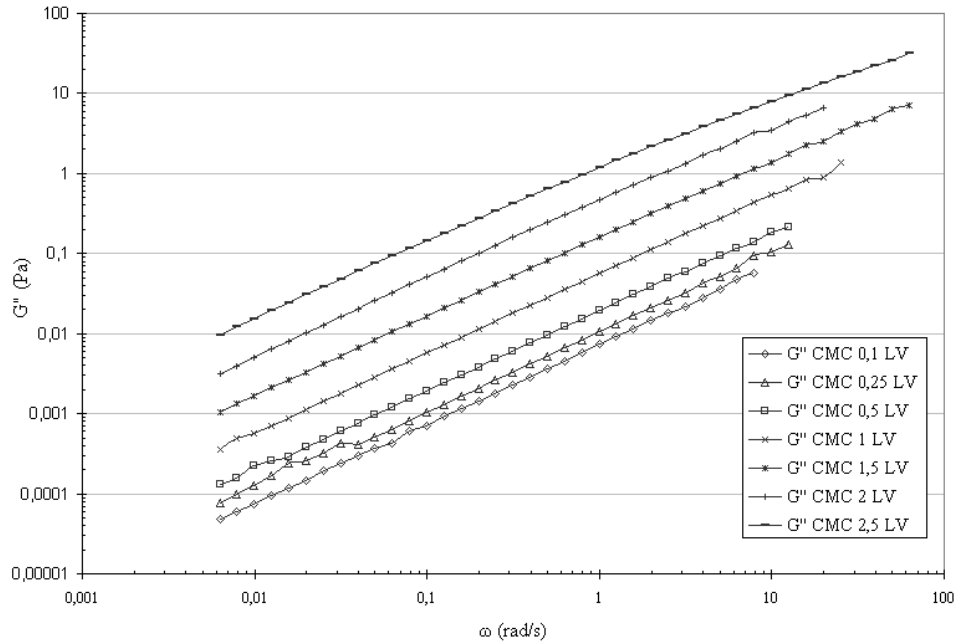


Figure 2.49: Module de perte en fonction de la pulsation, CMC LV (concentration de 0.1 à 2.5%)

Pour des concentrations inférieures à 2%, le comportement est visqueux avec G'' proportionnel à ω et G' non mesurable, comme pour le cas de CMC MV (fig. 2.42).

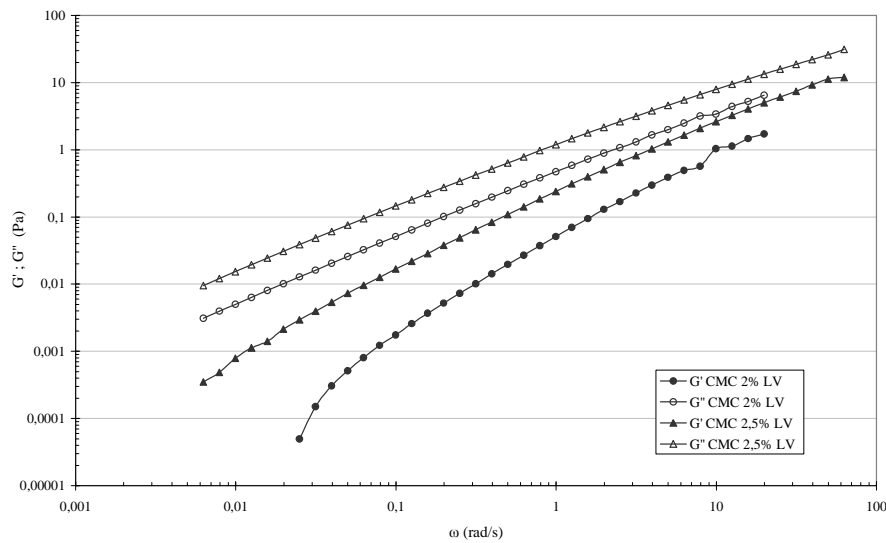


Figure 2.50: Modules de conservation et de perte de CMC 2 LV et CMC 2.5 LV.

Aux concentrations 2 et 2.5%, le comportement visqueux est prédominant (fig. 2.50). Les deux masses molaires LV et MV de CMC présentent des comportements similaires. On peut comparer une des deux masses molaires avec le CMC HV, à une concentration donnée (fig. 2.51).

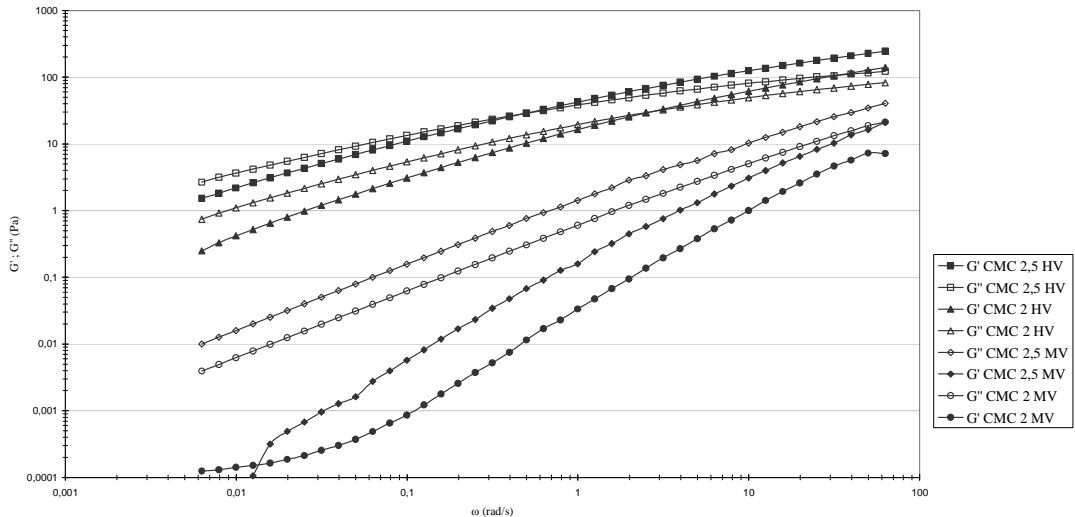


Figure 2.51: Comparaison entre les solutions CMC MV et CMC HV à 2%, en fonction de la fréquence.

Les modules des solutions de CMC HV sont largement supérieurs aux modules de CMC MV (et donc LV). CMC HV est beaucoup plus élastique que CMC MV (et LV). On peut constater que les temps caractéristiques des solutions de CMC LV et CMC MV et pour les concentrations de CMC HV inférieures à 1%, sont très courts.

Ce graphique récapitule le comportement des différentes solutions aqueuses de CMC.

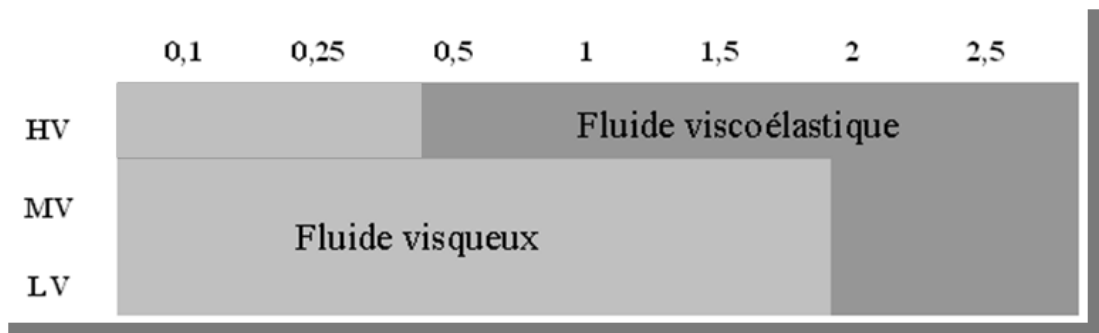


Figure 2.52: Comportement des solutions aqueuses de CMC

4.3. Fluage et Recouvrance

La caractérisation rhéologique des solutions aqueuses de CMC peut également se faire en effectuant des tests de fluage-recouvrance.

Le protocole expérimental des essais de fluage est :

- une agitation magnétique d'une heure,

- un pré-cisaillement avec une vitesse de cisaillement fixe de 10 s^{-1} pendant 2 min, suivi d'un repos de 10min.
 - test de fluage à une contrainte constante $\tau = 0.05 \text{ Pa}$, pendant 10 min
- recouvrance à $\tau = 0 \text{ Pa}$ pendant 5 min.

La contrainte est suffisamment faible pour rester dans le domaine linéaire. Les tests de fluage se déroulent à la température constante 20°C .

Les figures 2.53 et 2.54 représentent les courbes de fluage et de recouvrance des solutions aqueuses de CMC HV pour les concentrations 0.1 ; 0.25 et 0.5% d'une part, 1.5 ; 2 et 2.5% d'autre part.

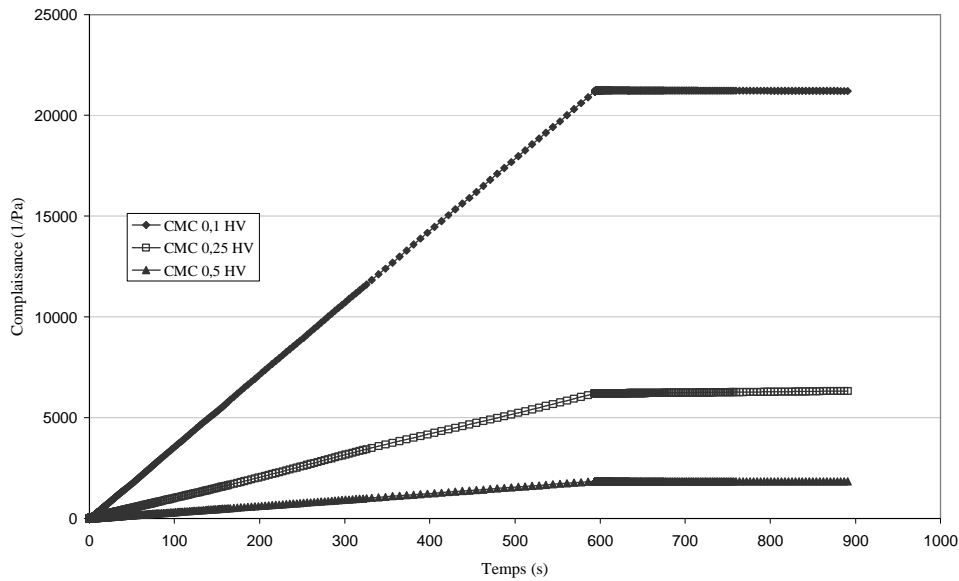


Figure 2.53: Courbes de fluage-recouvrance, CMC 0.1HV , 0.25HV et 0.5HV

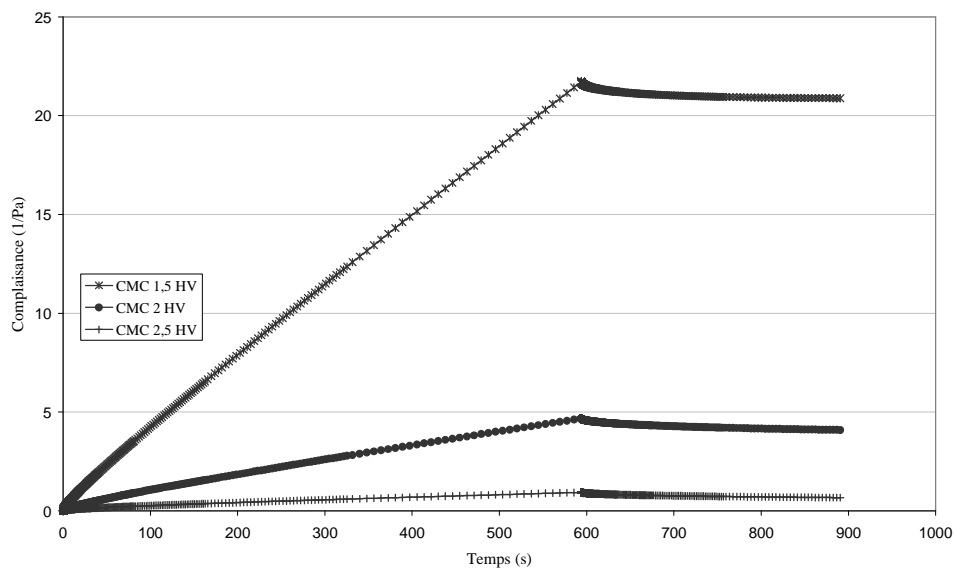


Figure 2.54: Courbes de fluage-recouvrance, CMC 1.5HV, 2HV et 2.5HV

On distingue deux comportements différents :

Concentration $\leq 0.5\%$: la complaisance augmente linéairement avec le temps et à la recouvrance, il n'y a pas de récupération de la déformation. Ce qui indique un comportement visqueux.

Concentration $> 0.5\%$: le comportement est celui d'un fluide viscoélastique avec récupération d'une partie de la déformation.

Cela est en parfait accord avec les résultats obtenus précédemment.

Le taux de recouvrance atteint par la solution de polymère après l'annulation de la contrainte, permet de quantifier l'effet de la concentration sur le comportement viscoélastique des solutions aqueuses de CMC HV, [17].

$$DJ = \frac{100x((J600) - (J900))}{J600} \quad (2.9)$$

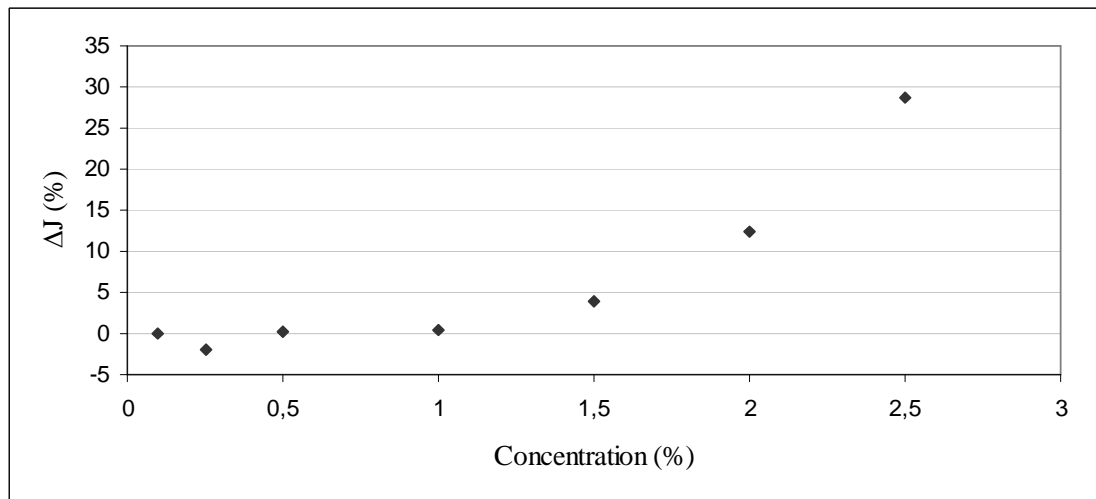


Figure 2.55: Taux de recouvrance en fonction de la concentration, CMC HV

La figure 2.55 représente la variation du taux de recouvrance ΔJ en fonction de la concentration en CMC. Le taux de recouvrance est pratiquement nul pour les concentrations inférieures à 1% ce qui caractérise un comportement de fluide visqueux [4]. On observe ensuite une augmentation de ΔJ . Cette augmentation montre le passage graduel d'un régime visqueux vers un régime viscoélastique. Ceci confirme les résultats obtenus en écoulement et en oscillation.

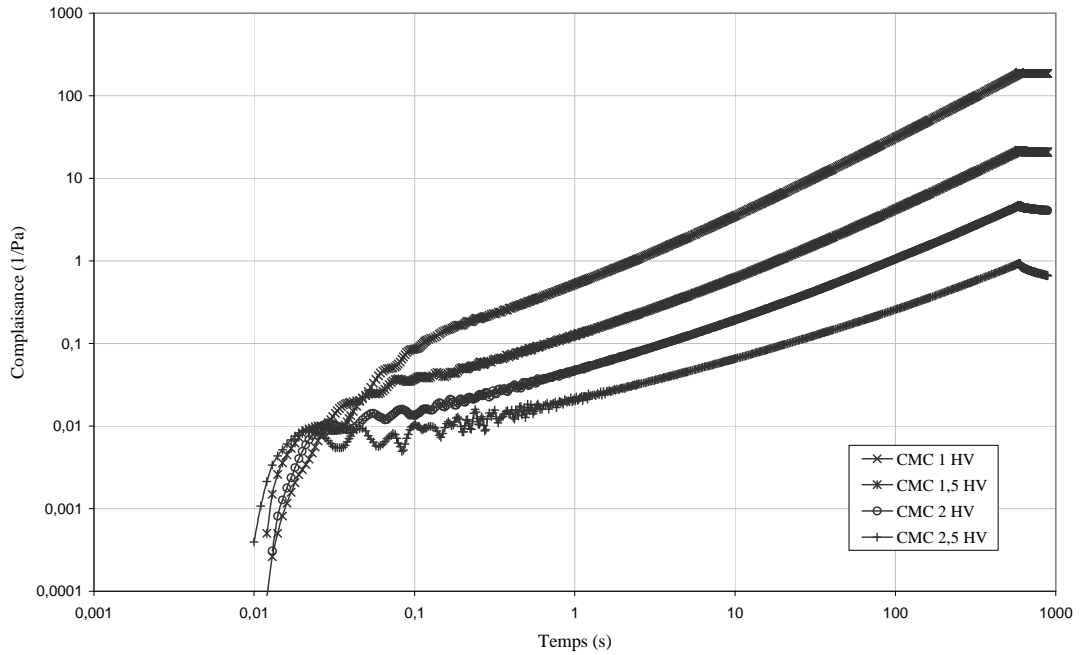


Figure 2.56: Courbes de fluage-recouvrance, CMC HV (concentration de 1 à 2.5%), en échelle logarithmique.

En représentation logarithmique de la complaisance en fonction du temps, le régime d'écoulement se traduit par une droite de pente = 1. La figure 2.57 met en évidence le couplage entre la viscoélasticité du fluide et l'inertie de l'instrument aux temps "courts" [39].

La figure 2.57 montre la complaisance en fonction du temps pour les solutions les plus concentrées de CMC MV. Ces courbes mettent en évidence le comportement visqueux de ces solutions. Il en est de même pour les solutions de CMC LV (fig. 2.59).

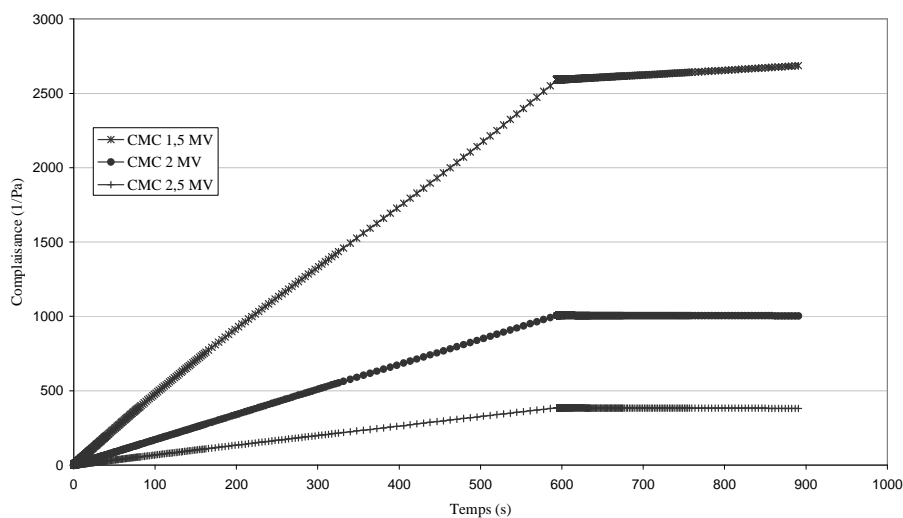


Figure 2.57 : Courbes de fluage-recouvrance de CMC MV, concentrations 1.5, 2 et 2.5%

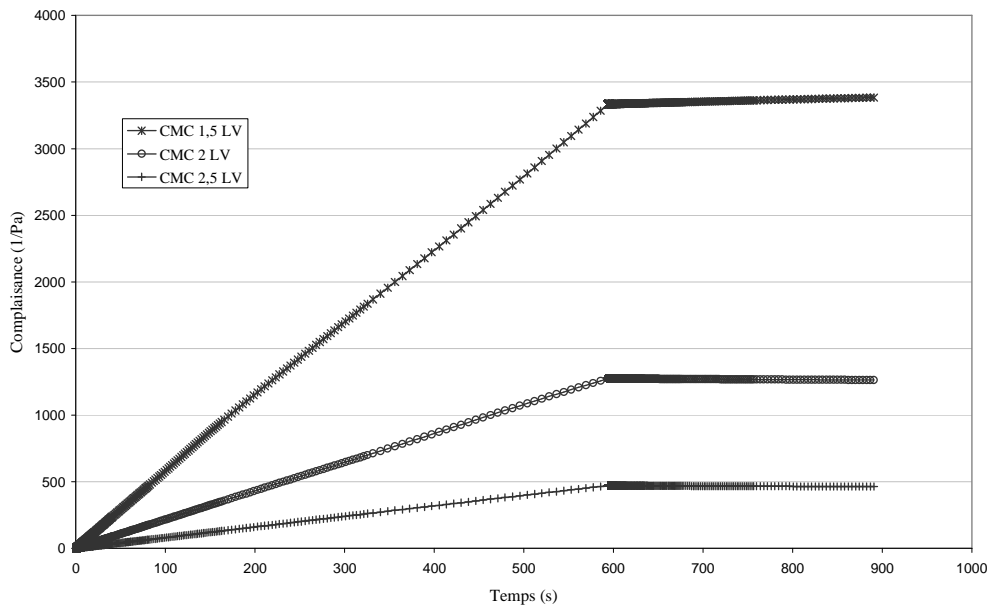


Figure 2.58 : Courbes de fluage-recouvrance de CMC LV, concentrations 1.5; 2 et 2.5%

Les courbes de fluage-recouvrance en échelles log-log, représentées fig. 2.60 et 2.60 pour les solutions CMC MV et LV respectivement font apparaître deux régimes : une droite de pente 1 au-delà d'un instant critique t_c dont la valeur dépend de la concentration. C'est le régime d'écoulement.

En deçà de t_c il y a un couplage entre l'inertie de l'instrument et le fluide (pente = 2 pour un liquide purement visqueux [39]).

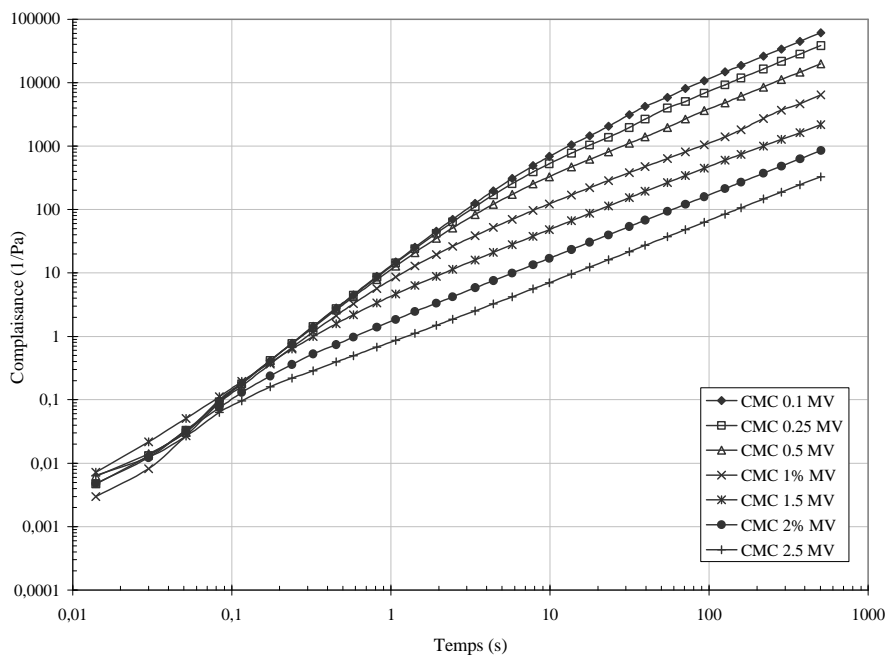


Figure 2.59: Courbes de fluage-recouvrance de CMC MV, concentrations 0.1 à 2.5%

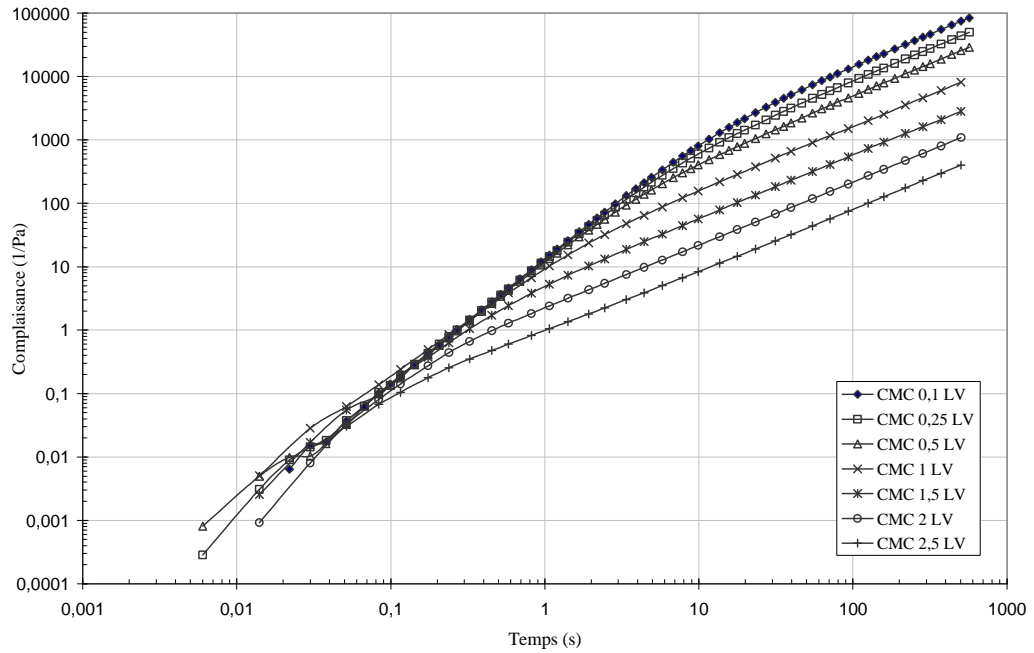


Figure 2.60: Courbes de fluage-recouvrance de CMC LV, concentrations 0.1 à 2.5%

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons considéré, du point de vue rhéologique, les solutions aqueuses de CMC, dans des gammes de concentration allant du régime dilué au régime semi-dilué voire concentré. Trois masses molaires ont été utilisées.

La mesure de la viscosité de cisaillement met en évidence un comportement rhéofluidifiant qui a pu être modélisé à l'aide du modèle de Cross. La viscosité spécifique étudiée en fonction de la concentration fait clairement apparaître les différents régimes.

Le caractère viscoélastique qui apparaît lorsque la concentration est suffisamment élevée a pu être analysée par des mesures dynamiques et des essais de fluage-recouvrance.

Les balayages en contrainte à fréquence fixée montre l'existence d'un plateau de G' et de G'' suivi d'une décroissance des modules lorsque la contrainte augmente. L'étendue du plateau augmente lorsque la concentration augmente. Tandis que le rapport $G''/G' = \tan \delta$ diminue indiquant un caractère élastique plus marqué.

Dans le domaine linéaire, on retrouve cette propriété avec notamment, une augmentation du temps de relaxation obtenu à partir de la pulsation telle que $G'=G''$.

La transition entre un comportement de liquide visqueux et un comportement de fluide viscoélastique se retrouve également dans les courbes de fluage-recouvrance. Elle correspond à la gamme de concentration pour laquelle on quitte le régime dilué.

Références chapitre 2 :

- [1] Baker C., (1982). *"The book and paper group annual, Methylcellulose & Sodium Carboxymethylcellulose"*: Uses in Paper Conservation, 1.
- [2] Dunstan D.E., Hill E.K. et Wei Y., (2004). *"Direct measurement of polymer segment orientation and distortion in shear: semi-dilute solution behaviour"* Polymer 45, 1261-1266.
- [3] Xiao Hong Yang et Wei Ling Zhu., (2007). *"Viscosity properties of sodium carboxymethylcellulose Solutions"*, Cellulose 14:409–417.
- [4] Benchabane A., bekkour K., (2008). *"Rheological properties of carboxymethyl cellulose (CMC) solutions"*, Colloid and polymer science, 286, 1173-1180.
- [5] Barba C., Montané D., Rinaudo M. and Farriol X., (2002). *"Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis"* Cellulose 9, 319-327.
- [6] Feret B., (1992) *"Interactions dans les systèmes montmorillonite/Carboxymethylcellulose : application aux fluides de forage"* Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie.
- [7] Ghannam M.T, Esmail M.N., (1997). *"Rheological properties of carboxymethyl cellulose"* J Appl Polym Sci 64:289.
- [8] Rossi S., Bonferoni M.C., Ferrari F. et al., (1996). *"Characterization of mucin interaction with three viscosity grades of sodium carboxymethylcellulose, Comparison between rheological and tensile testing"*. Eur J Pharm Sci 4(3):189–199.
- [9] Kim S. and Eom Y., (2006). *"Estimation of kinetic triplet of cellulose pyrolysis reaction from isothermal kinetic results"*, Korean J. Chem. Eng., 23, 409.
- [10] Choi Y., et al., (2007). *"Characteristics of water-soluble fiber manufactured from carboxymethylcellulose synthesis"*, Korean Journal of Chemical Engineering, 24 288-293.
- [11] Nishida K., Ando Y., Enomoto M., (1982). *"Interaction of 5-fluorouracil with sodium carboxymethylcellulose"*. Colloid and Polymer Sci 206(5):511–513.
- [12] Park C.Y., Ryu Y.W. and Kim C., (2001). *"Kinetics and rate of enzymatic hydrolysis of cellulose in supercritical carbon dioxide"*, Korean J. Chem. Eng., 18, 475.
- [13] Kennedy J.F., Phillips G.O., Wedlock D.J. and Williams. P.A., (1985). *"Cellulose and its derivatives-chemistry, biochemistry and applications"*, Ellis Horwood, Chichester.
- [14] Whistler R.L. and BeMiller J.N., (1973). *"Industrial gums-polysaccharides and their derivatives"*, 2nd Ed., Academic Press, New York.
- [15] Melzer Y.L., (1994). *"Water soluble polymers"*, development since 1978, Noyes Data

- Corp, New Jersey.
- [16] Kôtz J. et al., (2001). "*Peculiarities in the physico-chemical behaviour of non-statistically substituted carboxymethylcelluloses*" Colloids Surf. A: Physicochem. Engng. Aspects 183–185, pp. 621–633.
- [17] Benchabane A., (2006). "*Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères*". Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.
- [18] Cancela M.A., Alvarez E. et Maceiras R., (2005). "*Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology*" J. Food Eng. 71, 419-424.
- [19] Kulicke W.M., Arendt O. et Berger M., (1998). "*Characterization of hydroxypropylmethylcellulose-stabilized emulsions*" Colloid Polym. Sci., 276, 1019-1023.
- [20] Lin C.X, Ko S.Y., (1995). "*Effects of temperature and concentration on the steady shear properties of aqueous solutions of Carbopol and CMC*". Int Commun in Heat and Mass Transfer 22(2):157–166.
- [21] Mamdouh T., Ghannam M. and Nabil E., (1997). "*Rheological properties of carboxymethyl cellulose*" John Wiley & Sons, Inc. J. Appl. Polym. Sci. 64, 289-301.
- [22] Rodd A.B., Dunstan D.E. and Boger. D.V., (2000). "*Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology*" Carbohydr. Polym. 42, 159-174.
- [23] De Gennes PG., (1979). "*Scaling Concepts in Polymer Physics*" Cornell University Press.
- [24] Southwick J.G., Jamieson A.M. and Blackwell J., (1981). "*Quasi-Elastic Light Scattering Studies of Semidilute Xanthan Solutions*" Macromolecules 14, 1728 - 1732.
- [25] Graessley W.W., (1980). "*Polymer chain dimensions and the dependence of viscoelastic properties on concentration, molecular weight and solvent power*" Polymer 21, 258-262.
- [26] Perrin P. et Hourdet. D., (1997). "*Polymères en solution*" Techniques de l'Ingénieur, traité Plastiques et Composites AM1, A3050 1-19.
- [27] Bouldin M., Kulicke W et Kehler H., (1988). "*Prediction of the non-Newtonian viscosity and shear stability of polymer solutions*", Coll. Polym. Sci. 266, 793-805.
- [28] Doublier J. L., Cuvelier G., (1996). "*Gums and hydrocolloids: functional aspects in Carbohydrates in food*", Eliasson A. C. Ed., Marcel Dekker Inc., New-York.
- [29] Young S.L., Shoemaker C.F., (1991). "*Measurement of shear-dependent intrinsic viscosities of carboxymethyl cellulose and xanthan gum suspensions*", C. J Appl Polym Sci 1991, 42, 2405.
- [30] Moan M., Wolff C., (1973). "*On the intrinsic viscosity and the non-newtonian*

- behaviour of dilute solutions of carboxymethylcellulose in pure water*", Eur. Polym. J., 9 1085-1093.
- [31] Eremeeva T.E., Bykova T.O., (1998). "*SEC of mono-carboxymethyl cellulose (CMC) in a wide range of pH; Mark-Howink constants*". Carbohydrate Polymers 36, 319-326.
- [32] Edali M., Esmail M.N., Vatistas G.H., (2001). "*Rheological properties of high concentrations of carboxymethyl cellulose solutions*" J Appl Polym Sci 79:1787.
- [33] Abdelrahim K.A, Ramaswamy H., Doyon G, Toupin C., (1994). "*Effects of concentration and temperature on carboxymethylcellulose rheology*" Int J Food Sci Technol 29, 243.
- [34] Clasen C., Kulicke W.M., (2001). "*Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives*". Prog Polym Sci 26:1839–1919.
- [35] Florjancic U., Zupancic A., Zumer M. (2002). "*Rheological characterization of aqueous polysaccharide mixtures undergoing shear*". Chemical and Biochemical Eng 16(3):105–118.
- [36] Benchabane A., Bekkour K., (2006). "*Effects of anionic additives on the rheological behavior of calcium montmorillonite suspensions*". Rheologica Acta 45, 425-434.
- [37] Davard F., Dupuis D., (2000). "*Flow visualization experiment in a blade coating process*", J-Non-Newtonien Fluid MEch, 93. 17-28.
- [38] Baravian C., (2006). "*Effets inertiels en rhéométrie instationnaire*", GFR vol. 9, pp. 11-21.
- [39] Ewoldt R.H., Mc.Kinley G.H, (2007). "*Creep ringing in rheometry*", Rheol. Bulletin 67 4-6 and 22-24.

Chapitre 3

Rhéologie des suspensions de bentonite

Introduction	88
1. Composition et classification des silicates	89
2. Utilisation de la bentonite	89
2.1 Géotextile, ingénierie environnementale	90
2.2 Forage pétrolier	91
2.3 Les céramiques	91
2.4 La peinture	91
2.5 L'agroalimentaire	91
2.6 La pharmacie et la cosmétique	91
3. Microstructure de la bentonite	92
3.1 Cristallite et Feuillet	92
3.3 Floc, agrégat	93
4. Interactions dans le système Eau / Bentonite	93
4.1 Dispersion de bentonite	93
4.2 Les interactions et associations inter-feuillets	94
4.2.1 Interactions particule-eau	94

4.2.2 Les interactions inter-particulaires	94
4.2.3 Organisation des cristallites	95
4.2.4 Les modes d'organisation des feuillets.	95
5. Etude expérimentale des suspensions de bentonite à 20°C	97
5.1 Etude du vieillissement	98
5.2 Modélisation	101
5.3 Mesures en oscillations	103
5.3.1 Balayage en contrainte	103
5.3.2 Balayage en fréquence dans le domaine linéaire	105
5.3.3 Essais de fluage-recouvrance	105
Conclusion	106

Introduction

Le nom "bentonite" provient de fort Benton (Wyoming, les Etats-Unis), le lieu où elle a été trouvée pour la première fois. La bentonite est un matériau naturel très diversifié dont les propriétés physico-chimiques et mécaniques sont largement utilisées dans l'industrie. Elle est une roche constituée d'argile colloïdale et plastique composée principalement de montmorillonite, du groupe smectique (fig. 3.1). Cette argile est produite à partir de la dévitrification in situ de la cendre volcanique. La transformation de la cendre en bentonite ne peut avoir lieu que dans l'eau (eau de mer, lacs alcalins, et eau douce) [1]. Dans ce chapitre on va présenter les caractéristiques des smectites à l'échelle microscopique et macroscopique.

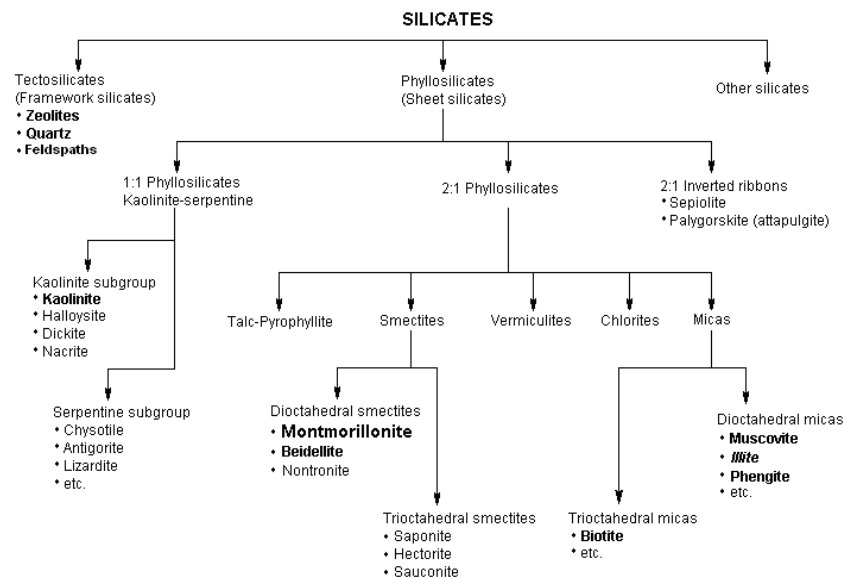
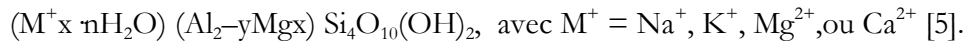


Figure 3.1: Classification des silicates [2] [3].

1. Composition et classification des silicates

Une smectite est donc une argile en feuillets, de type Phyllosilicate (minéraux de la famille des silicates). D'après la classification des silicates 2:1, les smectites forment une des familles d'argile les plus importantes (fig. 3.1). La plupart des minéraux argileux sont en formes de feuillets. Le feuillet d'argile est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) (fig. 3.2) [4].

La formule moléculaire de la montmorillonite est toujours donnée sous la forme :



Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables. Ces cations rétablissent la neutralité du système et assurent également la liaison entre les feuillets adjacents.

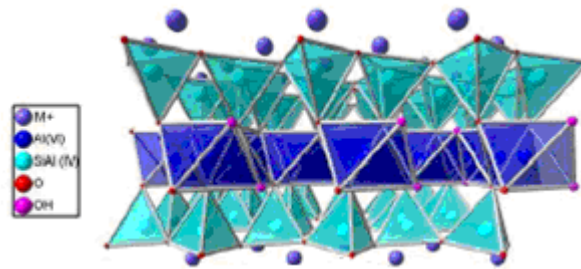


Figure 3.2: Représentation dans l'espace d'un phyllosilicate 2:1 [6]

La smectite est composée de particules plates avec des diamètres allant de quelques microns à des centaines de microns. Le degré d'hydratation de l'argile dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. Cette possibilité de "gonflement" des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme "argiles gonflantes". Les études électrocinétiques menées sur les smectites indiquent que pour tout pH supérieur à 2 ou 3, celles-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par les cations compensateurs. Cette charge négative est couramment notée charge structurale permanente et se situe aux alentours de $7.10^{-3} e/\text{\AA}^2$. Elle est à l'origine du gonflement de ces minéraux en présence d'eau [7].

2. Utilisation de la bentonite

L'obtention des bentonites nécessite plusieurs étapes: le concassage du matériau, l'extraction et le traitement. Les bentonites procurent des propriétés adsorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant [6]. Leurs propriétés mécaniques (viscosité,

fluidification, seuil d'écoulement, thixotropie) sont largement utilisées dans les produits de notre quotidien. Leur domaine d'utilisation s'étend du génie civil où le matériau brut broyé est utilisé en grandes quantités (géotextile), fluides de forage; jusqu'à la pharmacie et l'agroalimentaire (fig. 3.3) où la smectite est spécifiquement purifiée et contrôlée pour sa consommation (crèmes, pansements gastrique, filtres naturels...).

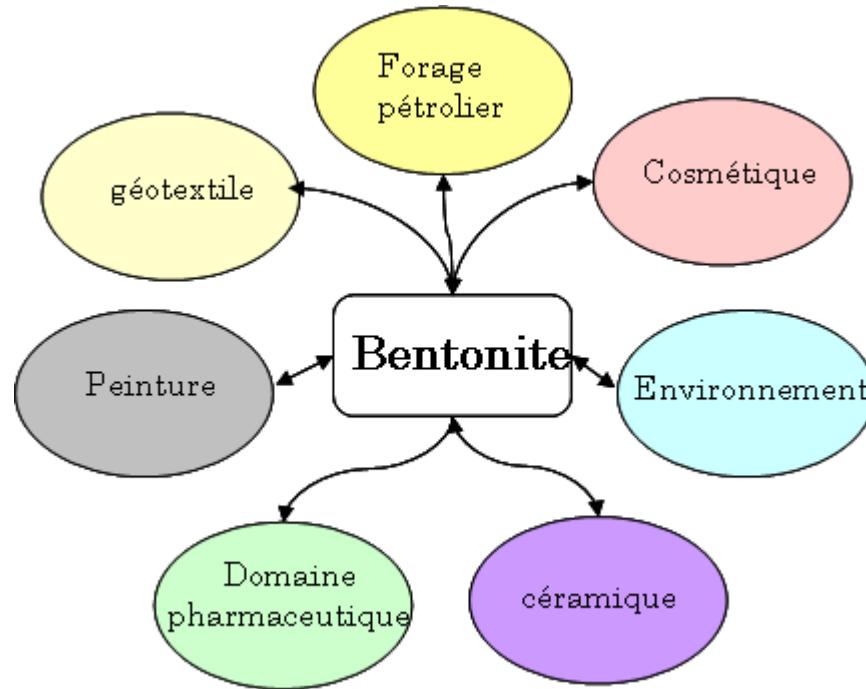


Figure 3.3: Domaines d'utilisation des bentonites

Chaque domaine a ses propres exigences au niveau des capacités d'adsorption, des propriétés mécaniques (viscosité, seuil, thixotropie) et des caractères minéralogiques (présence de minéraux non argileux). Les bentonites sont utilisées sous différentes formes, de la poudre ou des granules (associé à un géotextile), jusqu'à la suspension plus ou moins concentrée et plus ou moins traitée (fluides de forage). L'utilisation de la bentonite dans les domaines liés à l'agroalimentaire et à la pharmacie est soumise à des règles strictes de composition. Nous allons détailler quelques utilisations.

2.1 Géotextile, Ingénierie environnementale

Les géotextiles sont des nappes de fibres synthétiques utilisées dans les travaux publics. Les Géosynthétiques Bentonitiques (GSB) sont des produits formés par une couche de bentonite de faible perméabilité, comprise entre des géotextiles. Les GSB sont utilisés pour l'étanchéité de différents dispositifs (fond et couverture de décharge, lac artificiel) [6].

2.2 Forage pétrolier

Lors d'un forage pétrolier, on injecte un mélange de bentonite pour remplir l'espace entre la sonde du forage et les parois du puits de forage. Ce procédé permet de refroidir l'outil de forage, aide à attaquer la roche par injection sous pression et nettoie le trou en remontant les morceaux de roche broyée. La boue de forage est aussi indispensable au maintien du trou, pour éviter qu'il ne s'effondre. Lors d'un arrêt temporaire des travaux, la boue se gélifie évitant ainsi leur sédimentation. Lors de la reprise, la boue se fluidifie. L'ajustement des propriétés de la boue permet de colmater les pertes [6].

2.3 Les céramiques

La bentonite permet de maintenir des mélanges de particules assez grossières en suspension dans les émaux [6].

2.4 La peinture

Dans l'industrie de la peinture, la bentonite est utilisée pour épaissir les liquides. L'écoulement de la peinture doit être suffisant pour permettre une bonne couverture et doit pouvoir se structurer en gel dès l'arrêt des cisaillements. La durée de séchage de la peinture (liée à la thixotropie) doit être ni trop courte sous peine de conserver les marques de pinceau, ni trop longue pour ne pas entraîner des coulures [6].

2.5 L'agroalimentaire

Dans l'agroalimentaire, la bentonite est utilisée pour ses propriétés structurantes en vue d'épaissir les aliments pour animaux, lier les aliments en comprimés ou en pastilles ou comme agent antiagglomérant. Puisque la smectite est un bon agent absorbant, elle est également utilisée pour ses propriétés d'hydratation.

2.6 La pharmacie et la cosmétique

Les smectites sont largement employées en dermopharmacie et dermocosmétiques pour leurs propriétés de gonflement (onctuosité, consistance) ainsi que leurs propriétés mécaniques. Leurs formulations doivent répondre à de nombreuses exigences telle que la facilité d'étalement (rhéofluidifiant) et la restructuration liée à sa thixotropie. Leur utilisation permet d'éviter l'emploi de corps gras dans les shampoings, les crèmes et les pâtes dentifrice. Les propriétés de gonflement des argiles sont également utilisées comme principes actifs (protection gastro-intestinale, laxatifs, anti-diarrhéiques) ou comme excipients (base inertes, émulsifiants, lubrifiants) [6]. Les suspensions argileuses ont une

forte adhésion à la peau. En cosmétique cette propriété facilite la diffusion de l'eau interstitielle et contribue à l'échauffement local qui assure une dilatation des pores et contribue à son hydratation.

3. Microstructure de la bentonite

Dans cette partie nous allons essayer de décrire la structure multi-échelle des montmorillonites ainsi que leurs propriétés spécifiques. Les montmorillonites ont la particularité de présenter différents niveaux d'organisation selon l'échelle, présentés par le Pluart [8]. Paumier [6] a présenté une synthèse des différents modes d'organisation des particules d'argile. Nous proposons ci-dessous un résumé.

3.1 Cristallite et Feuillet

La *cristallite* est la cellule de base des minéraux argileux (fig. 3.4, ordre 2). Elle est constituée de *feuillet*s (fig.3.4, ordre 1) et d'*interfeuillet* ou *espace interfoliaire*.

Les *feuillet*s sont les unités de base de la structure qui définissent la nature minéralogique, les propriétés physico-chimiques ainsi que le comportement macroscopique des argiles. Chaque feuillet est lui-même formé de la superposition de deux ou trois couches cristallisées, dans lesquelles les atomes, sont régulièrement distribués. L'interfeuillet est constitué d'eau assurant la liaison électrochimique entre les feuillets. L'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet associé est d'environ 14 Å [7].

3.2 Particule

La *particule* est une unité structurale élémentaire qui résulte de l'empilement de quelques feuillets ou quelques cristallites (fig. 3.4, ordre 3). Les particules constituent le premier niveau d'organisation. La structure de la particule peut se présenter suivant trois grands types d'empilements:

- (a) **Empilement ordonné**: où les feuillets sont empilés les uns sur les autres dans un ordre parfait.
- (b) **Empilement semi-ordonné** (ou désordre translationnel): les feuillets successifs présentent des translations "semi-définies". Ils sont séparés par quelques molécules d'eau, l'épaisseur de la particule est variable et dépend du degré d'hydratation. Ils peuvent glisser latéralement les uns sur les autres.
- (c) **Empilement désordonné** (ou désordre turbostratique): des feuillets successifs présentent des translations et/ou des rotations aléatoires. Les feuillets sont séparés par un film d'eau permettant une libre rotation autour d'un axe perpendiculaire au plan de la particule [9].

3.3 Floc, agrégat

Le *floc* est le regroupement des particules. L'ensemble est gorgé d'eau et donc facilement déformable sous cisaillement.

L'*agrégat* est l'association de particules pluri-feuillets. Ils ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns (fig.3.4, ordre 3). L'agrégat est plus ou moins dense selon la texture et le nombre des particules, ainsi que les distances entre elles [9]. La formation d'un réseau (fig. 3.4, ordre 4) donne à la suspension, des propriétés mécaniques spécifiques (viscoélasticité...) [6].

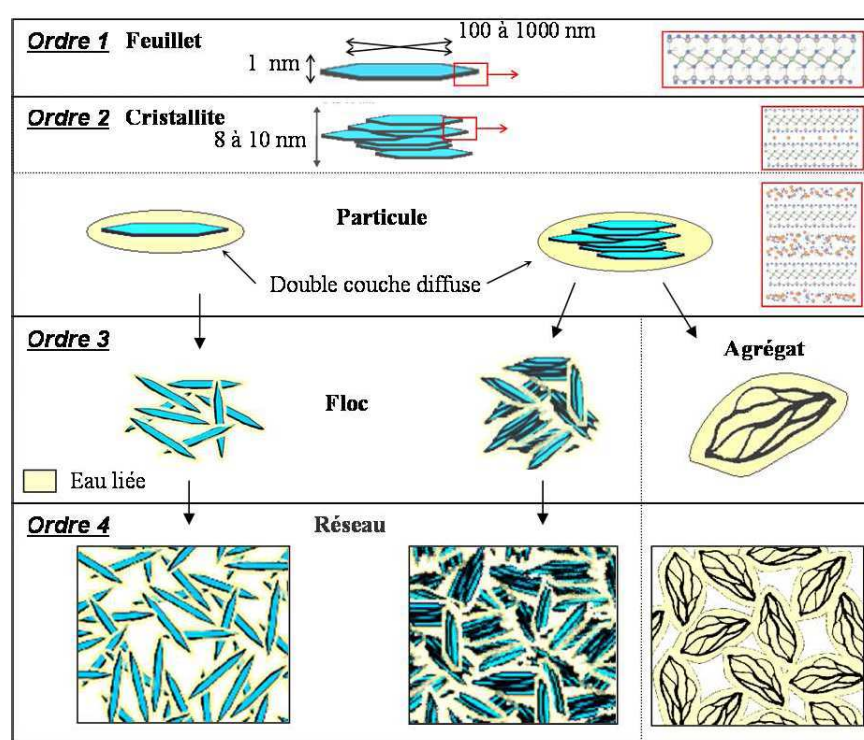


Figure 3.4: Représentation schématique des différents ordres d'organisation des feuillets de smectite [6]

4. Interactions dans le système Eau / Bentonite

4.1 Dispersion de bentonite

Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de leurs surfaces et à la présence des cations hydratés dans la galerie interfoliaire[10]. Le degré d'hydratation de l'argile dépend de la nature du cation hydraté et de l'humidité relative. "Ces cations présents en solutions sont attirés vers les surfaces des feuillets d'argile chargés négativement. Ils sont par ailleurs repoussés de ces surfaces par la force osmotique qui tend à uniformiser la concentration en cations dans la solution. Il résulte de

ces deux effets opposés une certaine distribution des cations au voisinage des feuillets" [11].

Lorsque l'hydratation se poursuit par le gonflement des particules, en présence de l'eau, la bentonite peut former un solide hydraté, une suspension ou un gel. Cela est possible grâce au caractère gonflant de cette argile. Ces types de gels sont caractérisés par des particules très lâches constituées d'un nombre faible de feuillets (en moyenne 5), voire des feuillets isolés, situés à des distances allant de 30 à quelques centaines d'Å. L'ensemble forme un réseau très souple, avec des propriétés importantes de viscosité et de thixotropie [9]. Le volume du matériau peut se multiplier par vingt par la prise d'eau. C'est d'ailleurs le cas de la bentonite où l'eau en s'engouffrant dans l'espace interfoliaire, provoque l'écartement des feuillets [11]. On peut distinguer deux échelles différentes de l'organisation structurale de la bentonite :

- (a) **une dispersion interparticulaire** où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les particules élémentaires ;
- (b) **une hydratation interfeuillets** où la pénétration des molécules d'eau est localisée entre les feuillets qui constituent une particule [9]. Le phénomène d'hydratation interfeuillelet augmente la distance entre les feuillets (distance basale) [12]

4.2 Les interactions et associations inter-feuillets

4.2.1 Interactions particule-eau

Les feuillets chargés engendrent des propriétés électrostatiques à l'interface solide/fluide lorsqu'ils sont hydratés. Pour assurer l'électroneutralité, la charge négative est compensée par un nuage de cations en solution qui se développe à proximité de la surface.

On distingue trois théories différentes:

- o La théorie de Chapman (1910): permet de déterminer la distribution des cations autour des feuillets de smectite. Elle repose sur l'existence, à proximité d'une surface chargée, d'une couche dite diffuse (ou dd: diffuse double layer) possédant des propriétés différentes de celles du fluide [13].
- o Le modèle à double couche de Stern (1924) : rend compte de la taille finie des ions en divisant l'interface solide-fluide suspendant en deux parties appelée couche de Stern et couche diffuse [13].
- o Le modèle à triple couches (1947) qui introduit la division de la couche de Stern en deux parties.

4.2.2 Les interactions inter-particulaires

En résumé, le potentiel d'interaction entre particules résulte d'interaction de plusieurs types:

- o répulsion de sphères dures
- o répulsion électrostatique

- interaction stérique (par exemple lorsque des tensioactifs ou des polymères sont adsorbés à la surface des particules)
- attraction de Van der Waals

4.2.3 Organisation des cristallites

Pour les suspensions stables électrostatiquement, un regroupement des feuillets se produit. Ce phénomène est d'autant plus important lorsque l'addition d'électrolyte conduit à la contraction de la double couche. La répulsion due à la double couche (V_R) est donc réduite de telle sorte qu'elle devienne inférieure à l'attraction de Van der Waals (V_A) pour toutes les distances de séparation. Les feuillets s'orientent au sein des cristallites en empilements. Pour une même concentration, les feuillets associées en cristallites occupent moins de place que les feuillets isolés. Cette notion d'occupation influence la viscosité de la suspension. Ainsi, la nature des interactions influence fortement les propriétés d'écoulement des suspensions.

Au sein des cristallites, les cations sont souvent considérés comme statiques et préférentiellement localisés dans les cavités trigonales. Pourtant, les cations ne sont pas fixés par des liaisons mais uniquement attirés par des interactions électrostatiques. L'ensemble feuillet/cation devrait donc être considéré dans une stabilité dynamique où les cations compensent la charge des feuillets sans être soumis à un site en particulier. Les poudres de smectites sont hydratées dans les conditions atmosphériques. Dans le cas d'une saturation sodique, une couche d'eau sépare les feuillets, et deux couches d'eau dans le cas d'une saturation calcique [6].

4.2.4 Les modes d'organisation des feuillets.

Les feuillets dispersés dans la suspension (fig. 3.5, A) interagissent et s'associent sous certaines conditions pour former des structures. Trois modes d'association élémentaire de particules ont été définis par Van Olphen [14]:

- B : association entre les oxygènes de deux feuillets parallèles (face/face, FF)
- C : association entre une surface périphérique et une surface plane (bord/face, BF)
- D : association entre les surfaces périphériques de deux particules voisines (bord/bord BB).

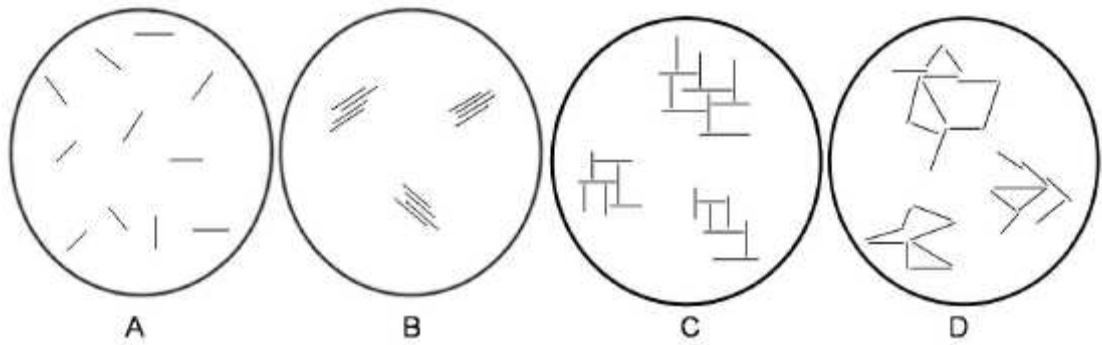


Figure 3.5: Mode d'organisation des feuillets de montmorillonite en suspension (théorie de Van Olphen [6] : A dispersion, B association face/face, C association bord/face et D association bord/bord.

A: En suspension, une telle dispersion des feuillets induit une forte occupation volumique donc une viscosité relativement importante dès les plus faibles concentrations.

B: L'association face/face des feuillets est à l'origine de la formation des cristallites, ce type d'organisation suppose la coalescence des doubles couches. Deux types d'organisation sont possibles.

- la création d'une structuration extensive dans la suspension par recouvrement partiel tel que le modèle en bandes de Weiss et Frank [15] (fig. 3.6-a).
- l'existence de petites unités compactes avec recouvrement quasi total (fig. 3.6-b)

La flexibilité de la structure obtenue pourrait permettre l'obtention d'un réseau tridimensionnel.

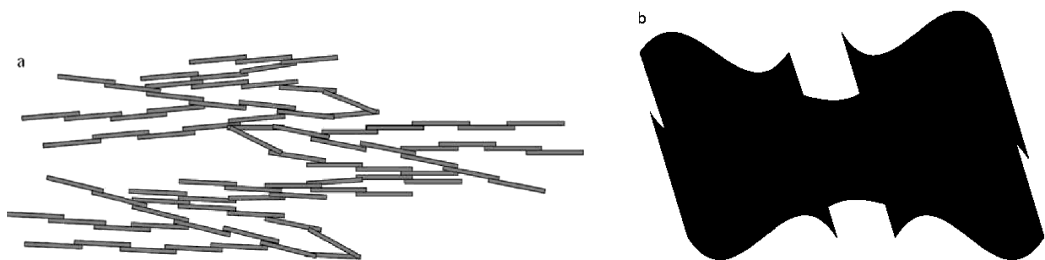


Figure 3.6: Représentation schématique en deux dimensions du modèle en bande proposé par Weiss et Frank (a) [6] et du modèle de Keren et al. (b) [16]

Keren et al [16] proposent une structuration basée sur le mode d'association ponctuel face/face des feuillets. Selon cette étude, l'hétérogénéité des répartitions des charges à la surface des feuillets induirait l'existence de zones ponctuelles, non chargées susceptibles de s'associer. La flexibilité de la structure serait alors due à la seule flexibilité du feuillet. Cependant, la flexibilité d'un feuillet seul est limitée et l'évaluation précise de l'hétérogénéité des charges reste difficile. La combinaison de ces deux modes

d'association pourrait être en accord avec la description des espaces poreux intra-particulaires, inter-particulaires et inter-agrégats de Touret (fig. 3.7) [17]

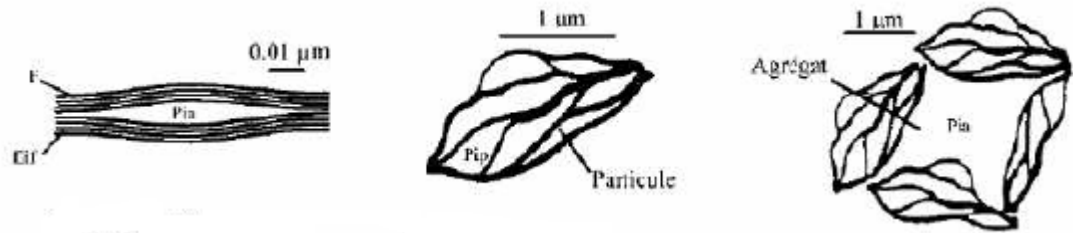


Figure 3.7: Association de type d'argile à différentes échelles d'observation [17]

C: L'association bord/face est théoriquement possible entre les faces constamment chargées négativement et les bords, chargés positivement, lorsque le pH est inférieur au point isoélectrique. Ce mode d'association est à la base de la théorie de l'organisation en château de cartes proposée par Hofmann [18]. Ce mode d'association permettrait le piégeage de grandes quantités d'eau, il est donc souvent proposé pour expliquer l'apparence gélineuse des suspensions et leur forte viscosité.

D: L'association bord/bord des feuillets est envisageable dans la mesure où les bords des feuillets sont des zones où le potentiel électrostatique est minimal (fig. 3.8). Ces liaisons seraient alors privilégiées lors de la compaction du système par augmentation de la concentration. L'organisation en ruban proposée par M'Ewen et Pratt[6] [19] s'appuie sur cette hypothèse. Elle permettrait, au même titre que l'organisation en château de carte de mobiliser une grande quantité d'eau et donc d'expliquer les propriétés mécaniques des suspensions.

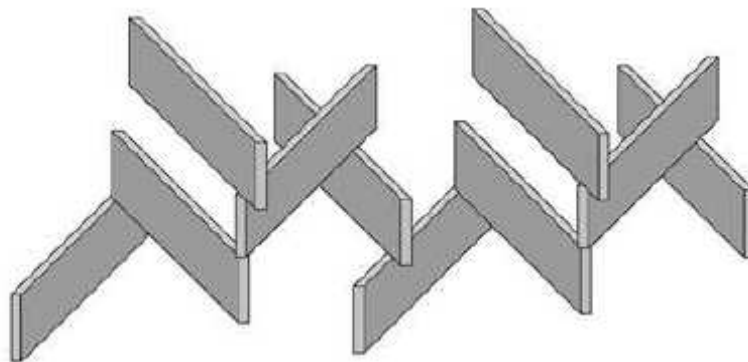


Figure 3.8: Organisation en rubans (M'Ewen et Pratt, illustration) [6]

5. Etude expérimentale des suspensions de bentonite à 20°C

Les propriétés rhéologiques d'une dispersion d'argile dans l'eau dépendent fortement des interactions physico-chimiques entre particules. Celles-ci sont très anisotropes et se présentent sous forme de feuillets plus ou moins agrégés entre eux. Différents modes d'agrégation ont été proposés selon le pH et la force ionique du milieu : face-à-face, face-

bord et bord-à-bord. A pH élevé et force ionique faible, les associations face à face prédominent [12][20].

Les produits utilisés sont fournis par VWR Prolabo France. La bentonite initialement en poudre, est dispersée dans 100g d'eau déminéralisée, et agitée pendant 24h, à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet le gonflement et l'homogénéisation de la suspension de bentonite. La concentration en bentonite est fixée à 5% w/w. Toutes les préparations, sont ensuite conservées dans un incubateur (Binder) à 20°C. La dispersion sera nommée B5 dans la suite. Les essais sont réalisés essentiellement avec le rhéomètre à contrainte imposée AR2000. Pour toutes les mesures rhéologiques, la géométrie adoptée est le cône-plan, et la température est maintenue à 20°C. Afin de minimiser l'évaporation pendant les mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée avec de l'eau.

5.1 Etude du vieillissement

Le but de cette étude est de déterminer l'équilibre des suspensions de bentonite dans l'eau.

Le protocole expérimental consiste à appliquer à l'échantillon:

- un précisaillement à vitesse de cisaillement constante de $10s^{-1}$, pendant 2 min, suivi d'un repos de 10 min sous la géométrie de mesure.
- une rampe montante d'un pas de 0.033Pa/s

Le tableau 3.1 indique la composition de la bentonite utilisée

VWR	S_iO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO
%	63.9	14.6	2.1	2.8	2.1

Tableau 3.1: Composition de la bentonite

Au cours du vieillissement, le pH de la dispersion de bentonite, ne varie pas beaucoup et reste légèrement supérieur à 10. Ces valeurs de pH, indiquent l'existence d'une structure tridimensionnelle ouverte, dans laquelle l'association type face-face prédomine, cette bentonite est capable de piéger davantage d'eau entre les feuillets plus que pour des dispersions de pH inférieur.

Pendant l'étude de vieillissement des dispersions de bentonite, le fluide subit une agitation journalière d'une heure, puis un rhéogramme est tracé. L'échantillon est ensuite gardé au repos pendant 24 h, à température constante de 20°C [21]. L'équilibre est atteint quand les propriétés rhéologiques du fluide ne varient plus, donc, quand les rhéogrammes deviennent superposés. Le temps exigé pour atteindre l'état d'équilibre varie entre 10 et 15 jours. On a donc choisi 15 jours comme durée, pour atteindre l'équilibre. Ce qui permet par la suite d'assurer une reproductibilité des résultats.

La bentonite possède une grande capacité de gonflement et la formation d'une structure colloïdale avec des caractéristiques de seuil et des propriétés viscoélastiques aux concentrations relativement faibles en argile [12]. La montmorillonite sèche placée dans un milieu humide, est capable d'adsorber la vapeur d'eau dans la région intercalaire [12]. Le gonflement consiste donc, à séparer les particules d'argile, particulièrement celles dans un

arrangement parallèle jusqu'à ce qu'elles atteignent leur séparation d'équilibre sous une pression donnée [20].

Lorsque la concentration en argile est assez élevée, la floculation peut causer la formation d'une structure en gel. Ces structures se forment lentement avec le temps. La concentration en Na^+ Montmorillonite doit être supérieure à une certaine valeur, 3% pour qu'il puisse y avoir formation d'un gel.

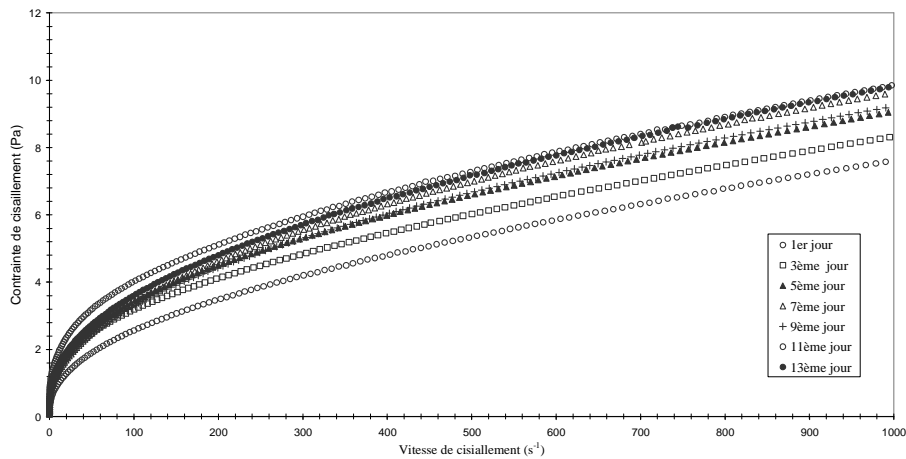


Figure 3.9: Courbes d'écoulement de la suspension B5, au cours du vieillissement

Les figures 3.9 et 3.10 montrent l'évolution des courbes d'écoulement en fonction du gradient de vitesse, au cours du vieillissement. Entre chaque courbe, on a un intervalle de deux jours. La suspension de bentonite est à caractère rhéofluidifiant. La viscosité de la dispersion de la bentonite augmente au cours du temps, jusqu'à atteindre l'équilibre.

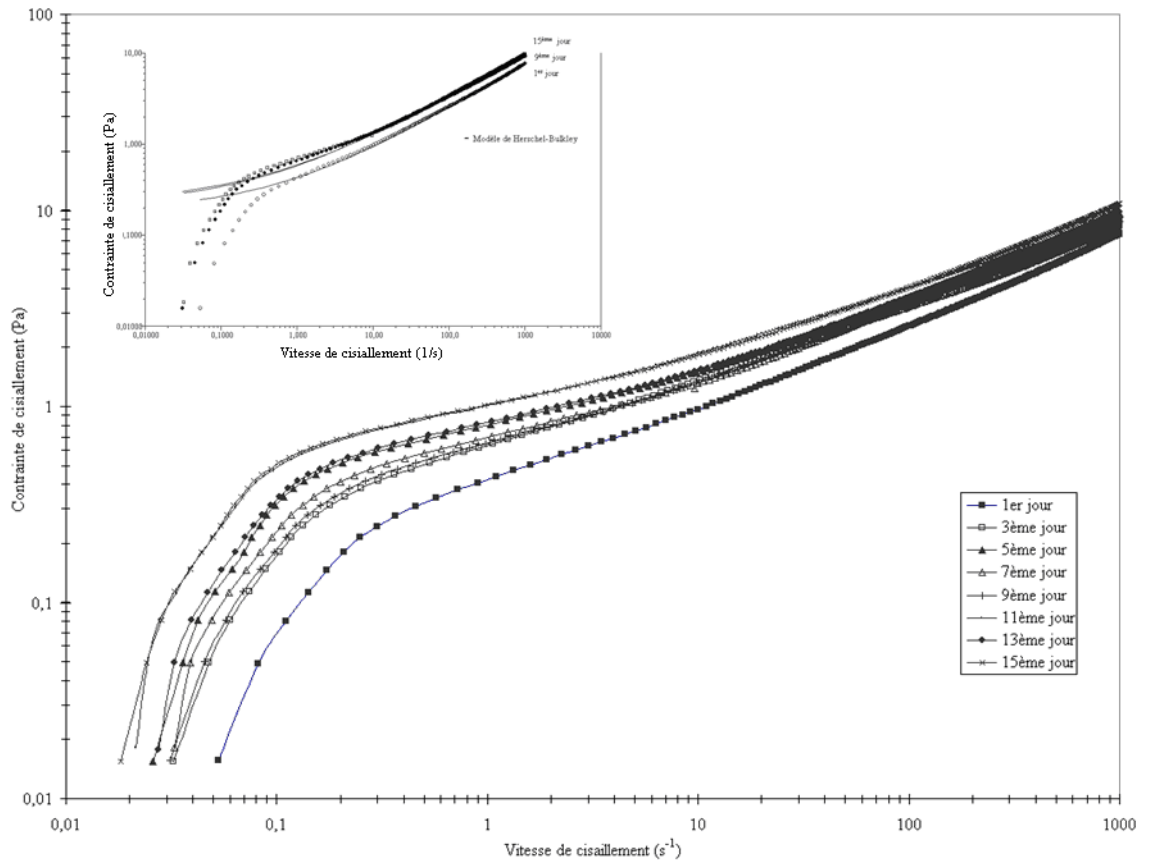


Figure 3.10: Courbes d'écoulement de la suspension B5, au cours du vieillissement, échelle logarithmique

La figure 3.10 montre qu'il existe un seuil d'écoulement. Si l'on représente le rapport $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ en fonction de τ , on obtient la figure 3.11 Il s'agit de la viscosité du fluide dès lors que la contrainte est supérieure à la contrainte seuil. Elle augmente au cours du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

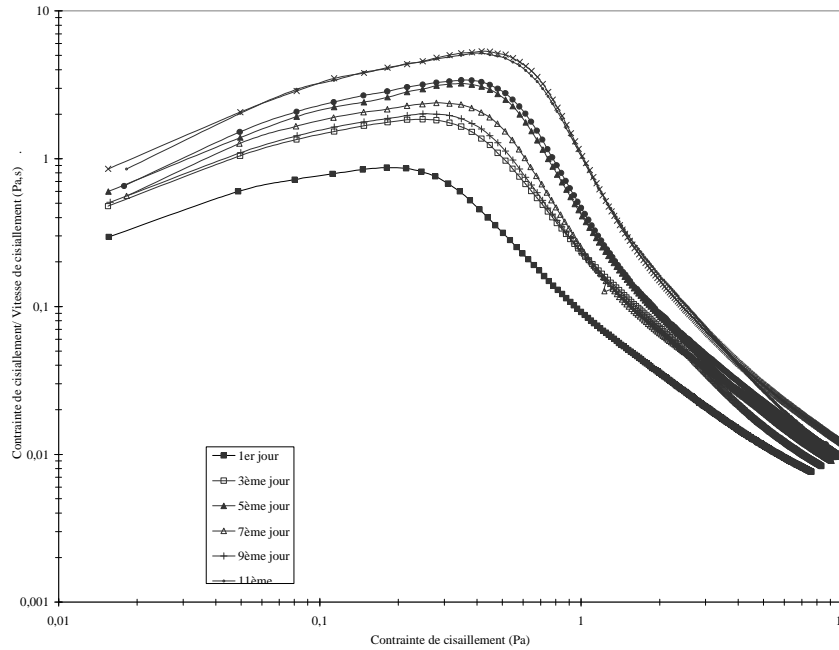


Figure 3.11: $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ en fonction τ de la suspension B5, au cours du vieillissement, échelle logarithmique

5.2 Modélisation

Les comportements rhéologiques des suspensions aqueuses d'argile de concentrations relativement élevées ont été décrits par la théorie de Bingham [4]. L'équation du modèle de Bingham est :

$$\tau = \tau_B + \eta_{pl} \dot{\gamma} \tag{3.1}$$

Où η_{pl} est la viscosité plastique, et τ_B la contrainte seuil de Bingham.

D'autres modèles ont été utilisés pour décrire le comportement rhéologique des suspensions d'argile, telles que le modèle de Casson et celui de Herschel-Bulkley [23]. De nombreuses études expérimentales [12][20][24] ont montré que le comportement rhéologique des suspensions d'argile dans l'eau, peut être décrit par le modèle de Herschel-Bulkley, défini par l'équation suivante:

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \tag{3.2}$$

Où τ_0 , est la contrainte seuil, k est la consistance et n est l'indice d'écoulement.

Le tracé des rhéogrammes de la bentonite en échelle logarithmique (fig. 3.10), montre que la courbe d'écoulement à faible vitesse de cisaillement, ne suit pas le modèle de Herschel-Bulkley.

On peut diviser la courbe d'écoulement en deux grandes parties:

1^{ère} partie : la zone du seuil de cisaillement, aux faibles vitesses de cisaillement. Elle correspond à la zone non cisailée. Ce comportement quasi-plastique peut être relié à la propriété de gonflement de la bentonite, et l'énergie attractive entre les particules. Ce

système cohésif renforce la structure tridimensionnelle en la rendant plus résistante, mais aussi déformable [9]. Cette contrainte est faible et peut être attribuée à des effets de glissement, à des micros fracturations ou à des déplacements limités de microstructures [9].

2^{ème} partie: Le comportement est rhéofluidifiant, comme signalé dans l'étude de vieillissement. Cette partie peut être divisée en deux zones :

- zone 1: correspond au quasi-plateau de la courbe en échelle logarithmique. La vitesse de cisaillement augmente considérablement pour de faibles contraintes. Le comportement de la suspension de bentonite peut être relié aux forces attractives de Van der Waals qui sont responsables à la formation des bandes et des agrégats et également à la résistance à l'écoulement [9][25]. Selon Coussot [26], ce comportement résulte de l'effet simultané des caractères à seuil et thixotrope du système.
- Zone 2: correspond à la montée continue de la pente. Quand le taux de cisaillement augmente, le taux de destruction des agrégats devient plus élevé que celui de leur formation et le comportement devient celui d'un fluide visqueux.

La figure 3.12 représente les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley: l'indice d'écoulement (n) et la consistance (K) en fonction du temps, ainsi que la contrainte seuil.

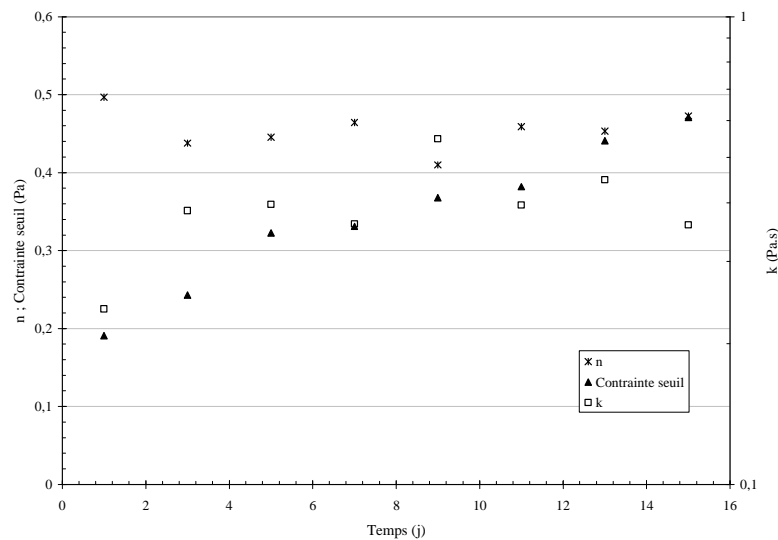


Figure 3.12: Variation de l'indice d'écoulement (n), Contrainte seuil (τ_0) et la consistance (k) du modèle de Herschel-Bulkley au cours du vieillissement

Les deux paramètres k et n sont quasi-constants, avec une légère augmentation de la consistance (k). Donc plus la suspension d'argile vieillit et plus les interactions entre particules s'intensifient. On remarque également l'augmentation de la contrainte seuil avec le vieillissement.

Dans l'eau, l'augmentation du seuil d'écoulement observée au cours du vieillissement est probablement due à une exfoliation partielle conduisant à la formation d'un réseau élastique par des agrégats de particules connectés entre eux.

5.3 Mesures en oscillations

Ces essais sont faits à partir du 16^{ème} jour, et ne dépassent pas le 20^{ème} jour, parce que les propriétés de la bentonite peuvent évoluer.

5.3.1 Balayage en contrainte

La détermination de la région linéaire s'effectue à trois fréquences 0.1, 1 et 10 Hz. Le protocole de balayage en contrainte utilisé est le suivant:

- une agitation magnétique douce pendant une heure,
- un pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement 10s^{-1} pendant deux min, suivi d'un repos de 10 min.
- un intervalle de contrainte de cisaillement de 0.01 Pa à 20 Pa à fréquence fixe (respectivement 0.1 ; 1 et 10 Hz).

Tous les essais se déroulent à la même température: 20°C.

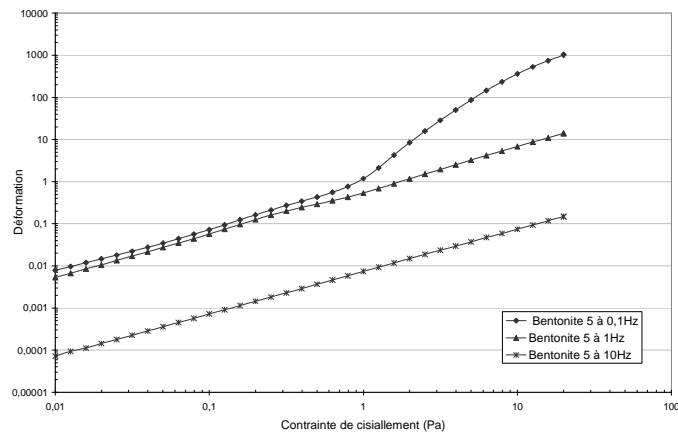


Figure 3.13: Déformation en fonction de la contrainte, pour les différentes fréquences (0.1Hz, 1Hz et 10Hz).

La figure 3.13, représente les courbes de déformation en fonction de la contrainte pour les trois fréquences en échelle logarithmique. On remarque la linéarité des deux courbes de déformation pour les fréquences 1 et 10 Hz (pente = 1). La courbe de déformation de 0.1Hz montre deux zones : la zone élastique à faibles contraintes (partie linéaire) et la zone visqueuse correspondant à l'écoulement au-delà de 1Pa (partie non linéaire). Par ailleurs, les modules G' et G'' sont portés en fonction de la contrainte pour les différentes fréquences (0.1 et 1 Hz) (fig. 3.14).

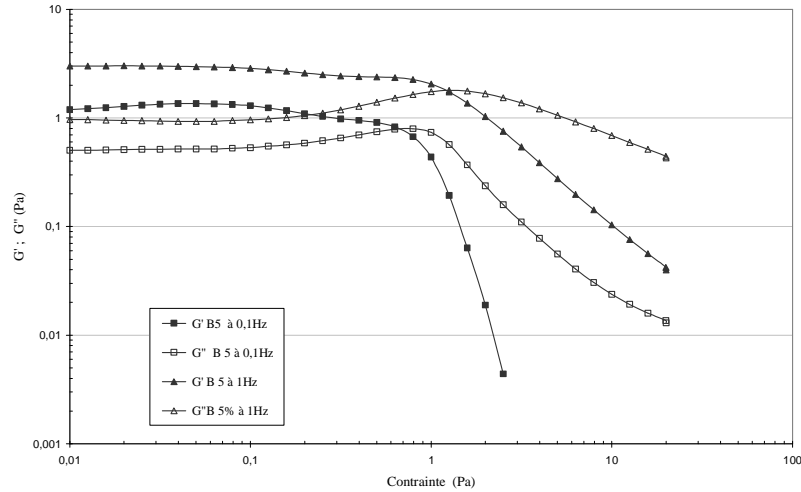


Figure 3.14: Module de conservation et de perte, en fonction de la contrainte, suspension B5.

D'après la figure 3.14, le module de conservation est supérieur au module de perte quelle que soit la fréquence imposée. On observe un plateau pour G'' , ensuite le module augmente jusqu'à une valeur maximale et puis diminue. Les deux modules à 1Hz sont supérieurs aux modules à 0.1Hz. A faible contrainte, la suspension de bentonite est plus élastique, et on a la formation d'une structure de gel.

Les courbes se croisent à une contrainte critique. Cette contrainte augmente quand la fréquence augmente. A partir de cette contrainte, on remarque une chute des deux modules, et le module visqueux devient supérieur au module élastique.

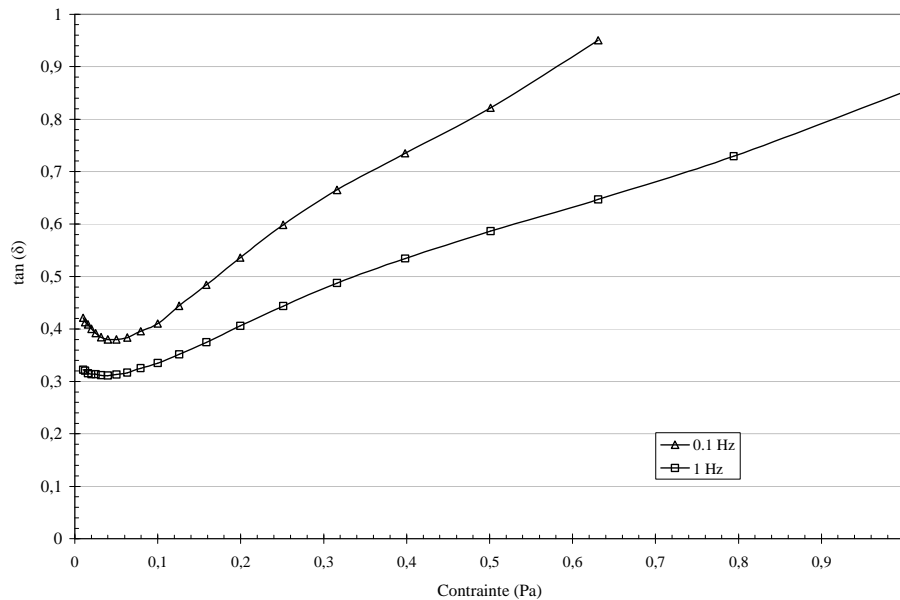


Figure 3.15 : Angle de perte en fonction de la contrainte, aux fréquences 0.1 et 1 Hz, B5

D'après la figure 3.15, on remarque que l'angle de perte, diminue légèrement aux contraintes faibles, puis passe par un minimum pour ensuite augmenter quand la contrainte augmente.

5.3.2 Balayage en fréquence dans le domaine linéaire

Une fois que la zone linéaire est déterminée, le test dynamique, en fonction de la fréquence est effectué selon protocole suivant:

- une agitation magnétique douce pendant une heure,
- un pré-cisaillement à une vitesse de cisaillement 10s^{-1} pendant deux min, suivi d'un repos de 10 min
- la fréquence varie de 10^{-3}Hz à 10Hz , à une contrainte fixée à 0.02Pa .
- Tous les essais se déroulent à la même température de 20°C .

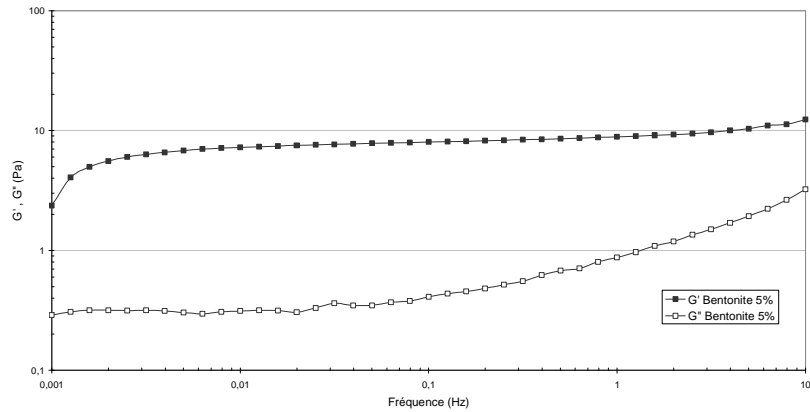


Figure 3.16: Modules de conservation et de perte en fonction de la fréquence; B5

La figure 3.16 représente les deux modules de conservation et de perte, en fonction de la fréquence en log-log. On remarque que dans la gamme de fréquence explorée, le module élastique est supérieur au module visqueux (comme remarqué pour le balayage en contrainte) avec un quasi-plateau de G' qui est dix à vingt fois plus élevé que G'' . Ceci montre que la suspension de la bentonite a un comportement de type "gel".

Le repos de la suspension de bentonite de 10 min après l'agitation, a permis au fluide de se restructurer et de présenter un comportement élastique.

5.3.3 Essais de fluage-recouvrance

Le test de fluage s'effectue selon le même protocole que pour les essais de fluage de la solution de polymère.

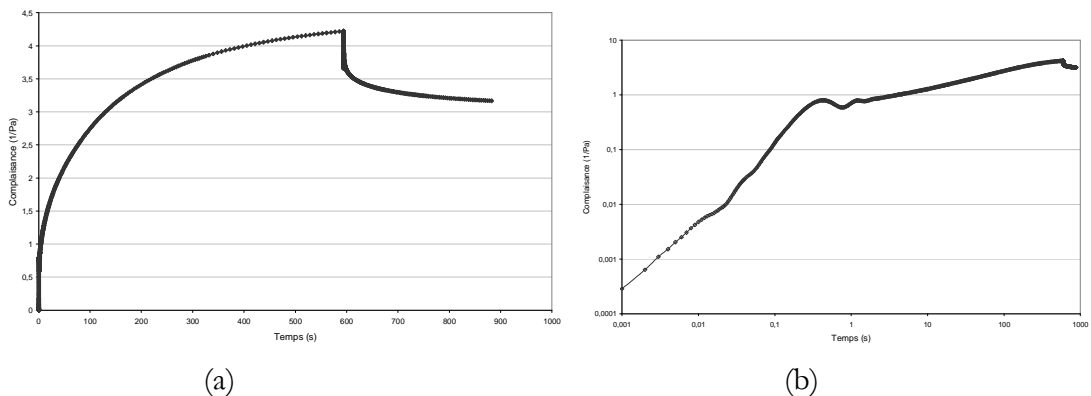


Figure 3.17: Courbes de fluage-recouvrance de B5, (a) échelle cartésienne, (b) log-log

La courbe de fluage-recouvrance (fig. 3.17, a) nous montre bien l'élasticité de la suspension de la bentonite. On observe la déformation instantanée puis la déformation retardée.

On remarque l'absence de la pente = 1, dans la représentation logarithmique de la courbe de fluage-recouvrance (fig. 3.17, b). Le matériau ne coule pas [27].

Conclusion

L'étude de la rhéologie des suspensions de bentonite, nous a permis de bien comprendre le système argile-eau, qui présente un comportement très complexe.

Dans la première partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la bibliographie sur la bentonite, entre autre son utilisation, et sa microstructure.

La deuxième partie a été consacrée à l'étude expérimentale des suspensions de bentonite à 5% (B5), en adoptant un protocole de préparation et de mesure qui permet la reproductibilité des résultats. Le vieillissement de B5 a été étudié à partir des courbes d'écoulement. On constate une augmentation de la viscosité et un comportement qui a pu être modélisé à l'aide de l'équation de Herschel-Bulkley. Nous admettons que l'équilibre est atteint au bout de 15jours.

Sur les suspensions dans l'état supposé d'équilibre, nous avons effectué des mesures en oscillation et des tests de fluage. Il s'avère que l'on est en présence d'un matériau qui a une structure de gel et qui est très élastique. Au delà d'une contrainte critique, le module G'' devient supérieur à G' , ce qui correspond à l'écoulement du matériau.

Référence chapitre 3 :

- [1] Parker S.P ed., (1988). *"McGraw-Hill encyclopedia of the geological sciences"*, 2nd ed. New York, McGraw-Hill, pp 32–33, 69–72, 400–401.
- [2] Bailey S.W., (1980), *"Summary of recommendations of AIPEA [Association Internationale Pour l'Étude des Argiles] nomenclature committee on clay"*. Am Mineral, 65: 1– 7. Available at: http://www.minsocam.org/msa/collectors_corner/arc/nomenclaturecl1.htm.
- [3] Rieder M & al., (1998). *"Nomenclature of micas. Clays"* Clay Miner, 46: 586–595.
- [4] Baravian C., (2006). *"effets inertiels en rhéométrie instationnaire"*, GFR vol. 9, pp. 11-21
- [5] Brindley G.W & Brown G ed., (1980). *"Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification"*. London, Mineralogical Society, 495 pp (Monograph No. 5).
- [6] Paumier S., (2006). *"Facteurs déterminant l'organisation et la rhéologie du système argile-eau pour des suspensions de smectites"*, thèse de doctorat de l'université de Poitiers.
- [7] Viallis-Terrisse H., (2000). *"Interaction des Silicates de Calcium Hydratés, principaux constituants du ciment, avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les argiles"* Thèse de doctorat de l'Université de Bourgogne.
- [8] Le Pluart L., (2002). *"Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux»*, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [9] Benchabane A., (2006). *"Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères, Effets de l'ajout de polymères"*. Thèse de doctorat de l'Université Louis Pasteur.
- [10] Ebagninin K.W., (2009). *"Relation structure microscopique – comportement microscopique de suspensions de bentonite en présence de polymères»*. thèse de doctorat de l'université de Strasbourg.
- [11] Moreira E., (2008). *"Etude du comportement thixotropique de suspensions de bentonite en conduite »*. thèse de doctorat de l'université Louis Pasteur.
- [12] Luckham, P.F. & Rossi S., (1999). *"Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions"* Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92.
- [13] Heimenz P.C, Rajagopalan R., (1977). *"Principles of Colloids and Surface Chemistry"* CRC Press.
- [14] Van Olphen H., (1977). *"An Introduction to Clay Colloid Chemistry"*. Wiley, New York.
- [15] Weiss A., and Franck.R., (1961). *"Uber den bau des gerüst en thixotropen gelen"*. Naturforsch, 10: 141-143.
- [16] Kenen R., (1988). *"Rheology of aqueous suspension of sodium/calcium montmorillonite"*. Soil Science Society of America Journal, 52: 924-928.
- [17] Touret O., Pons C.H., Tessier D., and Tardy Y., (1990). *"Etude de la répartition de l'eau dans des argiles structurées Mg²⁺ aux fortes teneurs en eau"*. Clay Minerals, 25:

217-233.

- [18] Hoffmann U., (1961). "*Geheimnisse des tons*" Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft, 38:201-207.
- [19] M'Ewen M.B. and Pratt M.I., (1957). "*The gelation of montmorillonite*". Transactions of the Faraday Society, 53: 535-547.
- [20] Tombácz E. & Szekeres M., (2004). "*Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes*", Applied Clay Science, 27, 75-94.
- [21] Ben Azouz K., Dupuis D., and Bekkour K., (2010). "*Rheological characterizations of dispersions of clay particles in viscoelastic polymer solutions*", Applied Rheology. 20, 13041, 1-9.
- [22] Chen S., Low. P.F., Cushman J.H., Roth C.B., (1987). "*Organic compound effects on swelling and flocculation of Upton montmorillonite*", Soil Sci. Soc. Am. J. 51_1987.1444.
- [23] Casson C., in: C.C. Mills_Ed., (1959). "*Rheology of Disperse Systems*", Pergam, 1959, p. 84.
- [24] Ben chaabane A., Bekkour K., (2004). "*Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite*" 39^{ème} Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Mulhouse, France.
- [25] Ewoldt Randy H., McKinley Gareth H., (2007). "*Creep Ringing in Rheometry or How to Deal with Oft-discarded Data in Step Stress Tests*". Rheology Bulletin; 76 (1):4–6. 22–24.
- [26] Bonn D., Coussot p., Huynh H. T., Bertrand F. and Debrégeas G., (2002). "*Rheology of soft glassy materials*" Europhys. Lett. 59, 786-792.
- [27] Coussot.P., ((2006). 41^{ème} colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, 5-9.

Chapitre 4

Rhéologie des suspensions de bentonite dans des solutions aqueuses de CMC

Introduction	111
1. Bibliographie sur les systèmes polymère/Argile	113
2. Protocole de préparation des échantillons, Recherche de l'état d'équilibre	115
2.1 Préparation des échantillons	115
2.2 Etude de vieillissement	117
3. Résultats à l'équilibre	123
3.1 Modélisation	123
3.2 Différentes masses molaires	125
4. Mesures en oscillation	129
4.1 Balayage en contrainte : linéarité	129
4.2 Oscillation	133

4.3 Fluage	137
5. Règle de Cox Merz	138
6. Observation microscopique sous écoulement	139
6.1 Appareillage	139
6.2 Suspensions de bentonite B5	139
6.3 CMC 1 HVB5	141
6.4 CMC 1.5 HVB	144
7. Etude physicochimique	146
7.1 Mesures BET	146
7.2 Mesure ATG	147
7.3 Mesures DRX	149
Conclusion	150

Introduction

L'étude des propriétés rhéologiques des suspensions de particules solides et plus particulièrement d'argile, dans des fluides complexes revêt une grande importance, puisque ces systèmes interviennent dans de nombreuses applications allant du génie civil aux formulations pharmaceutiques en passant par l'industrie alimentaire ou encore dans le domaine de la science et de la technologie des fibres.

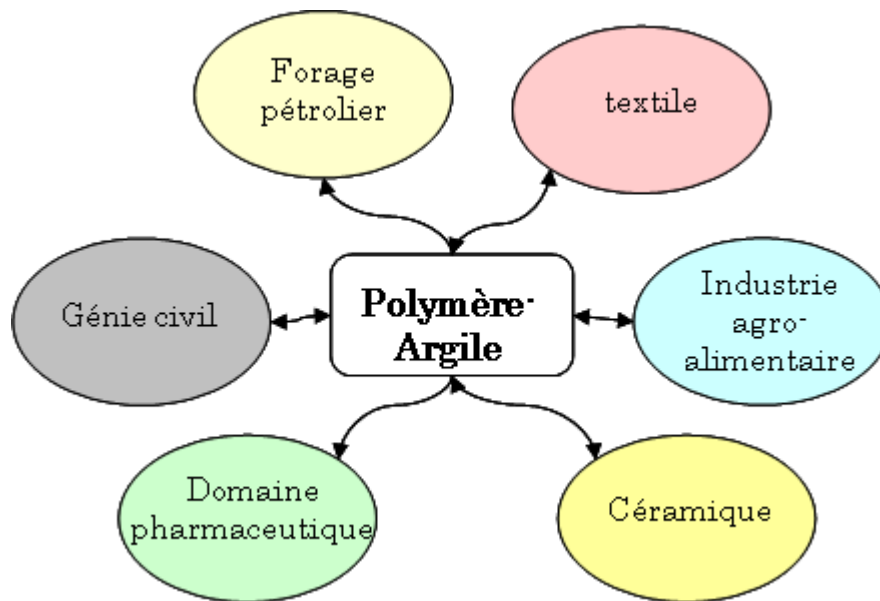


Figure 4.1: Domaines d'utilisation des mélanges Polymère - Argile

L'introduction de particules d'argile dans un polymère permet en effet d'améliorer la résistance au feu des fibres formées à partir de ce polymère [1][2]. On utilise également des mélanges argile/polymères dans les boues de forage.

La bentonite possède une grande capacité de gonflement et d'adsorption de quantités significatives de polymère sur ses surfaces. Elle est également susceptible de former des structures colloïdales avec des caractéristiques de seuil et des propriétés viscoélastiques aux concentrations relativement faibles en argile [3].

Le CMC est un polymère anionique hydrosoluble. Ceci détermine ses propriétés physiques de base telles que sa solubilité, son comportement rhéologique et son adsorption [4].

Après une courte bibliographie sur les mélanges polymère/Argile, nous avons étudié en première partie le vieillissement des mélanges B5/solution de CMC en fixant un bon protocole de préparation et d'expérimentation. La seconde partie était consacrée à la modélisation, et à l'influence de la masse molaire sur le comportement rhéologique des dispersions de CMCB5. Nous avons ensuite étudié la viscoélasticité à

partir de mesures en oscillation et de tests de fluage. Enfin, nous présentons des observations au microscope sous cisaillement ainsi qu'une analyse physico-chimique de nos systèmes.

1. Bibliographie sur les systèmes Polymère/Argile

De nombreuses études portent actuellement sur les nanocomposites dans lesquels l'argile est dispersée dans un polymère. Les mesures en oscillations sont riches d'informations sur la microstructure de la dispersion. Par exemple, dans le cas de systèmes argile/polystyrène, il a été montré que la forme de l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence de sollicitation apporte des renseignements sur l'exfoliation des agrégats et sur l'intercalation des chaînes polymères entre les feuillets [5]. L'exploration du domaine non linéaire (G' et G'' en fonction de la déformation à fréquence fixée) a permis de mettre en évidence des différences de comportement entre la dispersion dans le polymère fondu d'une part et dans une solution du même polymère d'autre part pour des systèmes argile/polyamide 6. Des modes différents d'interactions polymère-particule semblent être à l'origine de ces observations [6].

Récemment, le comportement de systèmes modèles laponite/solution aqueuse de polyoxyéthylène a fait l'objet d'investigations détaillées. Le couplage de mesures rhéologiques classiques avec de la biréfringence d'écoulement a montré que, lorsque le gradient de vitesse augmente, on assiste d'abord à l'orientation des particules dans l'écoulement et, ensuite, à l'étirement des chaînes polymères. Celui-ci résulte en partie des interactions polymère-particules [7]. En oscillation, dans le domaine linéaire, l'influence du pH et de la longueur des chaînes est mise en évidence ainsi que le vieillissement des dispersions [8]. Cela permet d'envisager différents modes de « gélification » du système, à partir d'associations face-à-face ou bord-à-bord, le polymère s'adsorbant sur les particules et/ou réalisant des pontages entre elles [9].

L'ajout de l'argile à la solution polymère mène à l'adsorption de ce dernier sur les surfaces d'argile. Les interactions pendant l'adsorption sont le résultat d'une compétition entre les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène et les forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion [10].

Ce phénomène physique de fixation des chaînes polymère sur les surfaces de particules d'argile se fait par segments de chaînes appelés "trains". Entre deux trains consécutifs, les macromolécules forment une "boucle". Le segment de chaîne situé avant le premier train ou après le dernier est appelé "queue". L'adsorption dépend de la flexibilité et des dimensions des chaînes polymère qui sont étroitement liées à la structure chimique moléculaire, aux répulsions entre les groupes chargés sur la chaîne, à la densité de charge du polymère et à la concentration ionique du milieu. Dans le cas des dispersions CMCB5, on peut classer les interactions en deux grands groupes :

1^{er} groupe : interaction de type électrostatique entre les chaînes anioniques de polymère et les charges positives existant sur les bords des particules d'argile. Cette

possibilité est improbable dans notre cas puisque à $\text{pH} \sim 10$, les bords et les faces des particules d'argiles sont chargés négativement [10][11].

2^{ème} groupe : interaction entre les charges négatives d'argile et le polymère anionique par l'un des trois mécanismes suivants :

- L'échange ionique se produit entre les ions OH^- des surfaces d'argile et la partie anionique du polymère.
- Des liaisons hydrogène peuvent se former entre les particules d'argile et les chaînes de polymère
- Le cation Ca^{2+} , ou tout autre cation existant naturellement dans la bentonite, peut établir des ponts électrostatiques entre la partie anionique du polymère et la surface de la particule d'argile [10].

L'ajout de la bentonite à la solution de CMC, favorise les liaisons ponts. Le mode préparatoire adopté augmente donc la probabilité de l'interaction de la chaîne polymère avec plus d'une particule d'argile. Lorsque l'on augmente ces liaisons par l'augmentation de la concentration de CMC, la structure tridimensionnelle des particules d'argile devient plus compliquée avec plus de difficultés d'écoulement et par conséquent, une augmentation de viscosité. D'après la figure 4.2, on montre un agglomérat de bentonite avant et après cisaillement suivant un plan donné. Le polymère enrobe les surfaces libres des nouveaux petits agglomérats résultant du cisaillement. Les chaînes de CMC restent entre les particules d'argile, ce qui rend la suspension polymère-argile dépendante de l'état structural du polymère. Cela explique la faible viscosité obtenue en mélangeant le CMC LV et la suspension de bentonite et l'augmentation de la viscosité pour le cas de CMCHV [4].

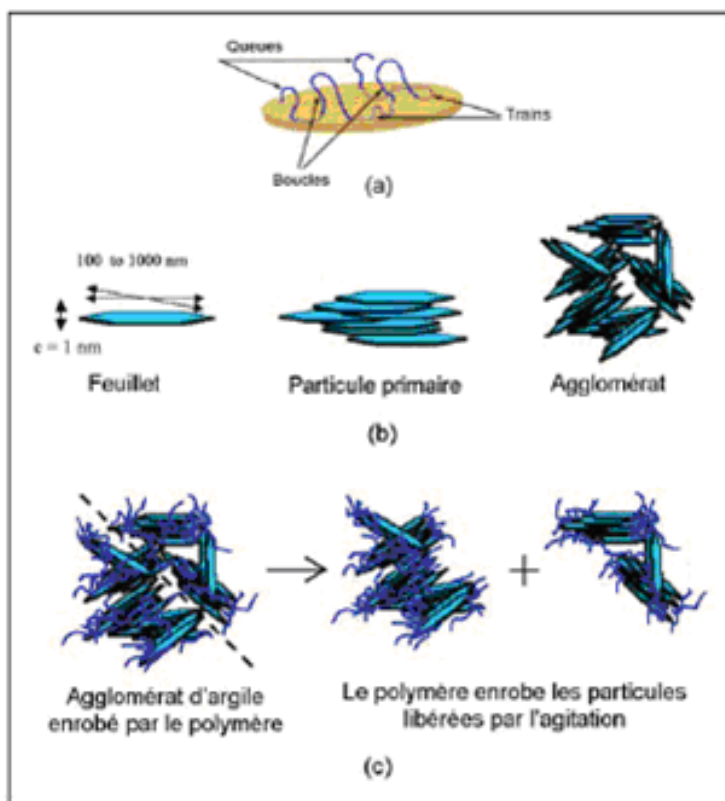


Figure 4.2: a) Fixation d'une chaîne de polymère sur une surface de particule d'argile [4]. b) Représentation schématique de l'organisation multi-échelle de la montmorillonite [11]. c) Schéma représentatif des particules d'argile enrobées par le polymère.

2. Protocole de préparation des échantillons; recherche de l'état d'équilibre

2.1 Préparation des échantillons

Le comportement rhéologique du système solutions de polymère-argile est très complexe. Pour cela une étude de son histoire mécanique s'avère importante. Nous avons donc adopté un protocole de préparation des échantillons permettant d'obtenir des résultats reproductibles. Si l'état du fluide n'est pas maîtrisé avant et pendant les expériences de rhéométrie, il est impossible de déterminer d'une façon fiable et reproductible ses propriétés intrinsèques [12]. L'étude de vieillissement des dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de CMC permet de comprendre le comportement rhéologique des mélanges CMC/Bentonite, ainsi que les interactions entre les chaînes polymères et les feuillets d'argile.

Les fluides étudiés sont des dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de CMC. Les produits utilisés sont fournis par VWR Prolabo. Les solutions aqueuses (eau déminéralisée) de CMC sont préparées à partir de polymères associés à trois gammes de viscosité, respectivement nommées LV (Faible viscosité), MV (Moyenne viscosité) et HV (Haute viscosité), qui correspondent aux trois masses molaires: 90000, 250000 et 700000 g/mol. La concentration en CMC varie de 0 à 2.5% w/w. Les solutions de CMC HV sont préparées après avoir chauffé l'eau déminéralisée à 50°C.

Après une agitation de 24h de la solution aqueuse de CMC, la poudre de bentonite dont la concentration est fixée à 5% w/w, y est dispersée et l'ensemble est agité pendant 48 h à l'aide d'un agitateur magnétique. Les dispersions de bentonite dans les solutions de CMC HV sont agitées à l'aide d'un agitateur magnétique chauffant à une température maintenue à 50°C. Après agitation, on laisse l'échantillon refroidir.

Plusieurs protocoles de préparation ont été définis, mais qui n'étaient pas très précis au niveau du conditionnement des échantillons, avec des agitations fortes qui dépassaient une heure chaque jour. Nous avons constaté que la durée de la stabilisation de la dispersion était trop longue, et pouvait atteindre 40 jours (selon les concentrations en CMC) (fig. 4.3).

Dans la suite, les dispersions seront nommées CMCXVB5 où X représente la concentration en polymère, X=L, M ou H, selon le cas et B5 indique une fonction volumique de 5% en bentonite.

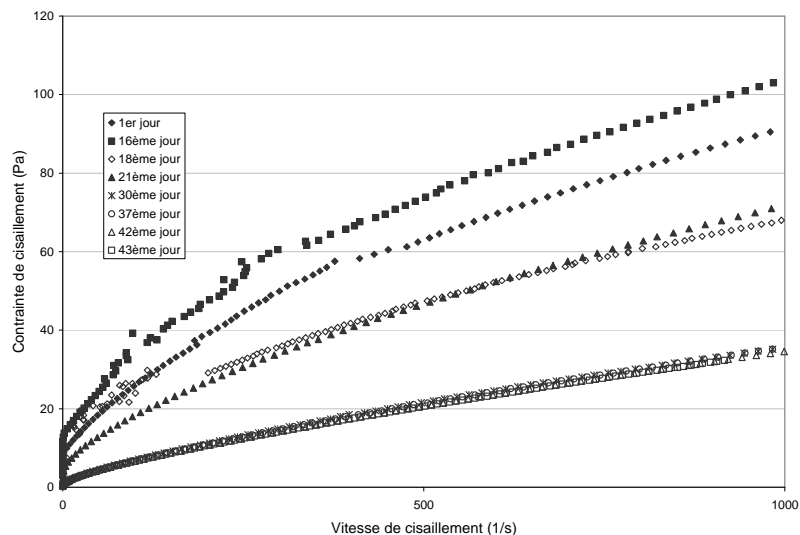


Figure 4.3 : Essai de vieillissement de CMC 1 HVB5

Nous avons essayé quatre protocoles de préparation de l'échantillon:

1^{er} protocole: on mélange la bentonite avec 100g d'eau déminéralisée. Après une agitation de 24h, on ajoute le CMC en poudre à la concentration voulue, et on agite à l'aide d'un agitateur magnétique jusqu'à l'homogénéisation. Ce protocole était

trop long à réaliser, pour les concentrations élevées en CMC. Par exemple à la concentration de 2% de CMC HV, la durée de l'agitation pouvait atteindre 5 jours.

2^{ème} protocole: on met simultanément les poudres de bentonite et de CMC dans 100g d'eau et on agite à l'aide de l'agitateur magnétique. On a remarqué l'apparition d'un bloc d'argile, qui retardait d'une façon considérable l'agitation de la dispersion.

3^{ème} protocole : On divise la quantité d'eau en deux. On ajoute dans le premier flacon de 50g d'eau l'argile et dans le deuxième le CMC. On agite séparément, ensuite on mélange les deux solutions. Lors de la réalisation de ce protocole, on a remarqué un problème d'homogénéisation au niveau des fortes concentrations en CMC à cause de la baisse de la quantité d'eau pour chaque mélange.

4^{ème} protocole: On agite la solution de polymère pendant 24h, puis on ajoute la bentonite et on continue l'agitation jusqu'à l'homogénéisation qui s'effectue au bout de 48h en moyenne. Nous avons alors abandonné, les concentrations trop élevées de CMC à partir de 3%w/w et adopté ce protocole.

Il est important de signaler que le protocole de préparation des échantillons ainsi que d'autres paramètres tels que la température, ont une grande influence sur l'état final des dispersions et la reproductibilité des résultats des mesures rhéologiques. Les échantillons sont conservés dans des conditions contrôlées, à 20°C (incubateur Binder). Les mesures sont réalisées sur deux rhéomètres à contrainte imposée, l'AR2000 de TA Instrument et le Rhéoscope1 de ThermoHaake équipés de géométries cône-plan (diamètres et angles respectifs 40 mm, 2° et 35 mm, 2°). Afin de minimiser l'évaporation pendant les mesures, l'atmosphère autour de l'échantillon est saturée avec de l'eau.

2.2 Etude de vieillissement

Le but de cette étude est de déterminer l'équilibre des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC.

Le protocole expérimental consiste à appliquer à l'échantillon :

- un pré-cisaillement à vitesse de cisaillement constante de 10s^{-1} , pendant 2 min, suivi d'un repos de 10 min sous la géométrie de mesure.
- une rampe de contrainte montante d'un pas de 0.033Pa/s
- La température est maintenue à 20°C.

Pendant l'étude de vieillissement des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC, le fluide subit une agitation journalière d'une heure, puis un rhéogramme est tracé. L'échantillon est ensuite conservé au repos pendant 24h, à la température constante 20°C [13]. L'équilibre est atteint quand les propriétés rhéologiques du fluide deviennent identiques, donc, quand les rhéogrammes

deviennent superposés. Le temps exigé pour atteindre l'état d'équilibre pour toutes les concentrations semble être de 15 jours. La figure 4.4 présente le cas du système CMC 0.25HVB5.

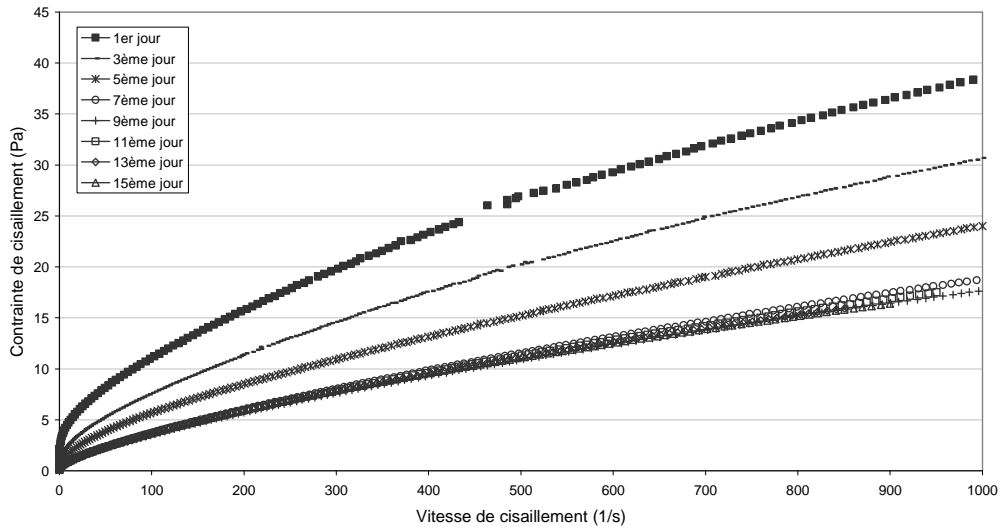


Figure 4.4: Etude de vieillissement du mélange CMC0.25 HVB5

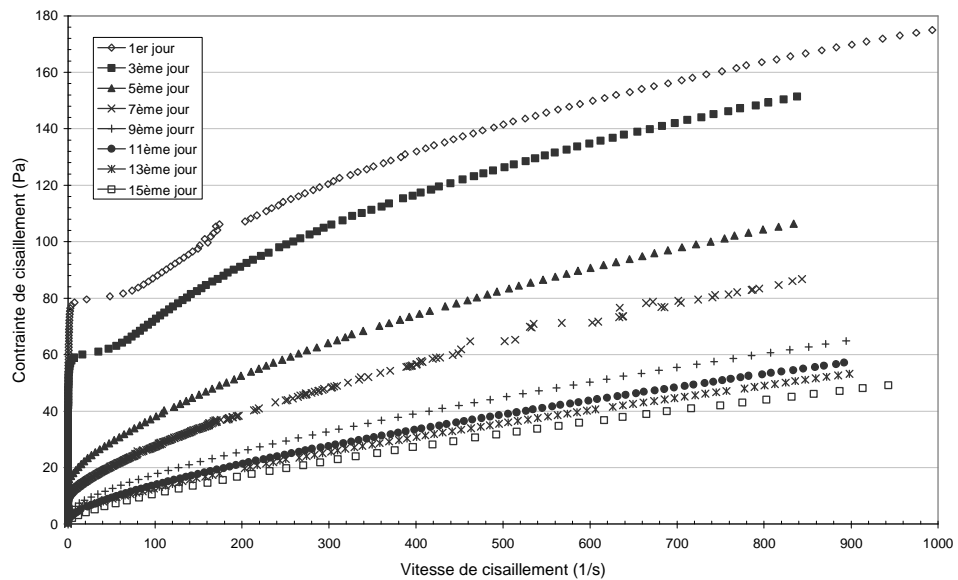


Figure 4.5: Etude de vieillissement du mélange CMC1HVB5

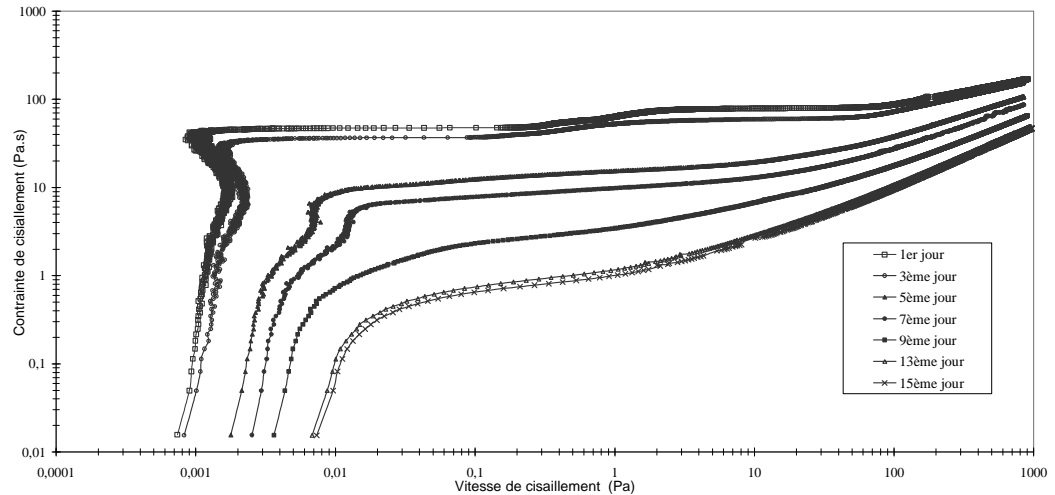


Figure 4.6: *Etude de vieillissement du mélange CMC1HVB5, log-log*

Les trois figures précédentes ont été obtenues pour des dispersions de bentonite à 5% w/w, dans des solutions aqueuses de CMC de concentrations 0.25 et 1% w/w. Les rhéogrammes sont tracés à deux jours d'intervalles, pour éviter l'encombrement de la figure.

On remarque l'existence d'une contrainte à partir d'une concentration en CMC de 0.25%. Cette contrainte seuil est bien marquée et diminue lorsque la dispersion vieillit; le système devient plus "fluide".

A partir des résultats de la figure 4.6 (contrainte en fonction du gradient pour CMC1HVB5), il est possible de calculer le quotient $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ et de le représenter en fonction de la contrainte pour les différentes étapes de vieillissement (fig.4.7).

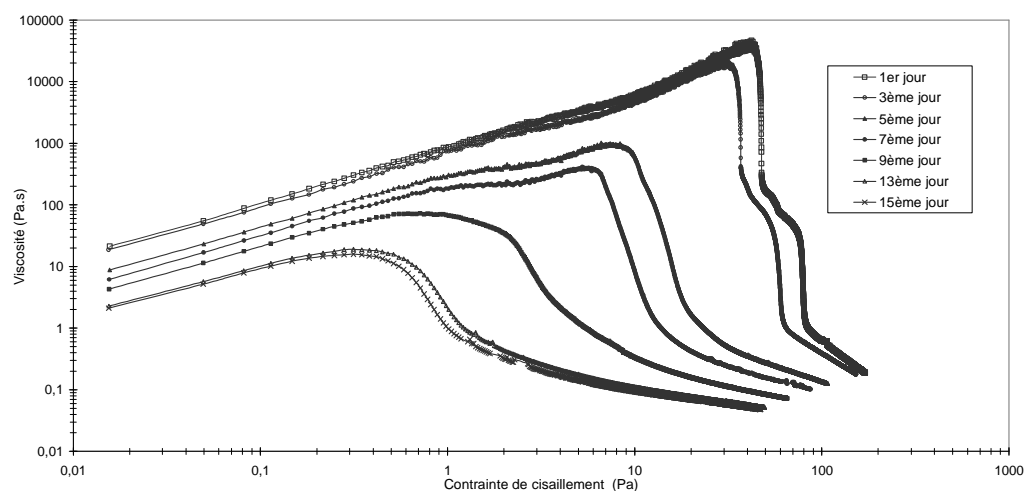


Figure 4.7: *Courbes de viscosité de CMC 1HVB5, au cours du vieillissement.*

$\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ représente la viscosité dès lors que le système est "fluide". On peut distinguer sur ces courbes une zone de croissance jusqu'à un maximum suivi d'une décroissance.

Dans la zone de croissance, la pente est sensiblement égale à 1, ce qui signifie que

$\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ est proportionnel à τ , c'est-à-dire que $\dot{\gamma}$ est pratiquement constant ou encore que

la déformation croît proportionnellement avec le temps. La contrainte appliquée étant une rampe, on peut en déduire que, dans cette zone, le système est tel que la contrainte est proportionnelle à la déformation. Il a donc un comportement de type "solide élastique", ce qui pourrait correspondre à une structure de type gel. La figure 4.8 qui représente la contrainte en fonction de la déformation, confirme ce résultat (pente 1 dans la première partie des courbes).

Une fois le maximum est atteint, on assiste à une chute de la viscosité d'autant plus brutale que le système est jeune. Pour le 1^{er} et le 3^{ème} jour, la forme des courbes semble indiquer l'existence de plusieurs mécanismes. La rupture des jonctions de la structure élastiques permettrait l'écoulement du système. Il y' aurait ensuite dissociation des agrégats de particules d'argile et orientation dans l'écoulement d'agrégats de plus petite taille qui en résultait.

La figure 4.7 montre également que lorsque le système vieillit, son comportement de gel est plus "fragile" et le réseau élastique peut être rompu sous une plus faible contrainte (de l'ordre de 0.5Pa, alors que pour le système jeune, il faut appliquer 5Pa).

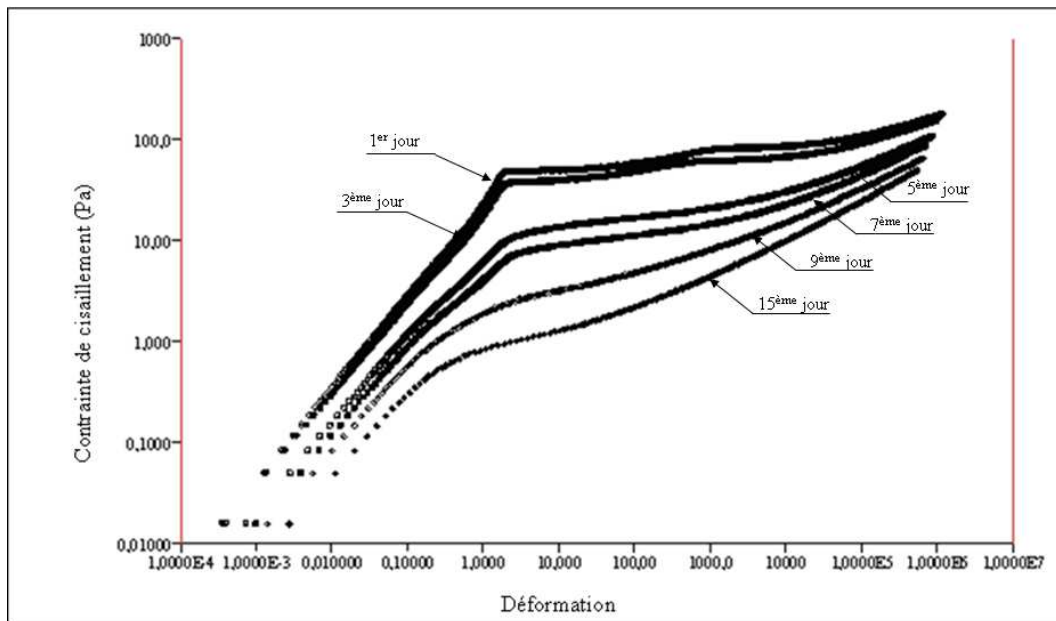


Figure 4.8: *Contrainte de cisaillement en fonction de la déformation, CMCI HVB5*

Par ailleurs, si l'on compare ce comportement à celui de la solution de polymère (fig. 4.9), on observe que, au 15^{ème} jour, la viscosité de la dispersion (CMC1HVB5) semble inférieure à celle de la phase continue au-delà d'une certaine contrainte. Il est donc fort possible qu'il se forme, au voisinage de la paroi solide des corps de mesure une mince couche de fluide moins concentré en particules et qui agit en tant que couche de lubrification. Ce phénomène et l'allure des courbes qu'il engendre a d'ailleurs été analysé par Barnes [14].

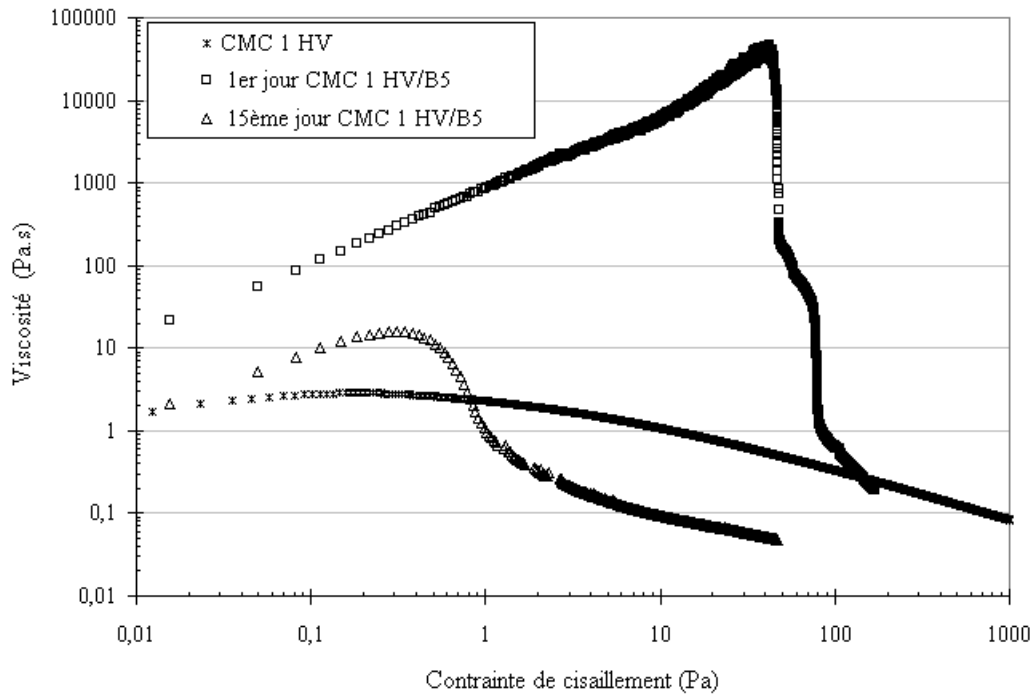


Figure 4.9: Comparaison entre la viscosité de CMC1 HVB5 au 1^{er} et 15^{ème} et celle de la solution aqueuse de CMC1HV

De plus, Rossi et al [3] expliquent que la conséquence de l'adsorption du polymère sur les particules est la désorption des molécules de solvant à la surface des particules. Par suite, des molécules d'eau peuvent être transférées à partir de la surface des particules vers le volume. Dans ce cas, le système serait constitué d'agrégats enrobés de polymère et plongés, dans une solution moins concentrée en polymère. Cet argument combine avec l'existence de la couche de lubrification pourrait expliquer l'évolution de la viscosité de CMC1HVB5 par rapport à celle de la phase continue telle qu'elle apparaît sur la figure 4.9.

Enfin, on constate que, en présence de polymère, l'effet du vieillissement est une diminution de la viscosité, contrairement à ce que l'on observait pour la bentonite en suspension dans l'eau.

On peut penser que dans ce dernier cas, on assiste à une exfoliation partielle des agrégats. Par contre, la présence de polymère tendrait à s'opposer à l'exfoliation. On

aurait donc en présence dans la solution de gros agrégats que l'agitation mécanique quotidienne parviendrait à ouvrir (fig.4.10).

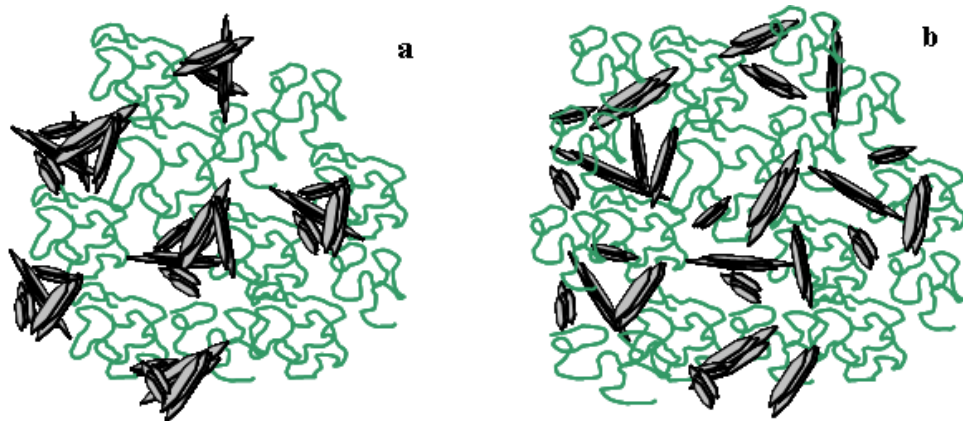


Figure 4.10: *Etat du mélange CMC B5, dans le cas de chaînes longues: a) avant cisaillement; b) après cisaillement*

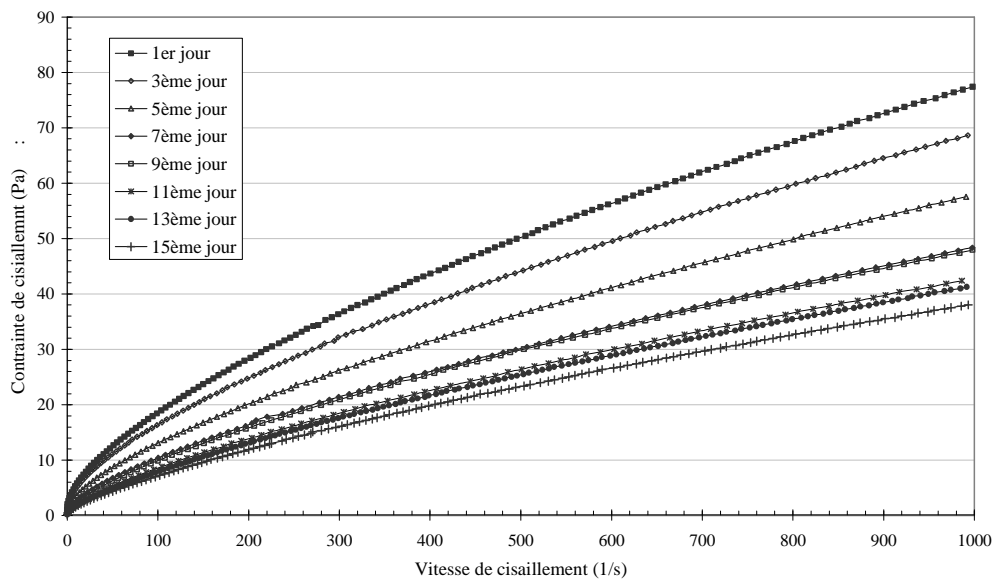


Figure 4.11: *Courbes d'écoulement de CMC1MVB5 au cours de vieillissement*

La figure 4.11 présente les courbes d'écoulement pour le système CMC1HVB5. On constate la diminution voire la disparition du seuil de contrainte.

Comme précédemment, la viscosité diminue au cours du vieillissement.

De manière générale, lorsque la masse molaire du polymère diminue, la contrainte seuil tend à disparaître.

3. Résultats à l'équilibre

3.1 Modélisation

La modélisation des rhéogrammes des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC HV, est réalisée sur les courbes d'écoulement obtenues après avoir atteint l'équilibre, dans l'étude de vieillissement (à partir du 15^{ème} jour).

Le modèle qui décrit, le comportement rhéologique de ces fluides, est le modèle de Herschel-Bulkley: $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$

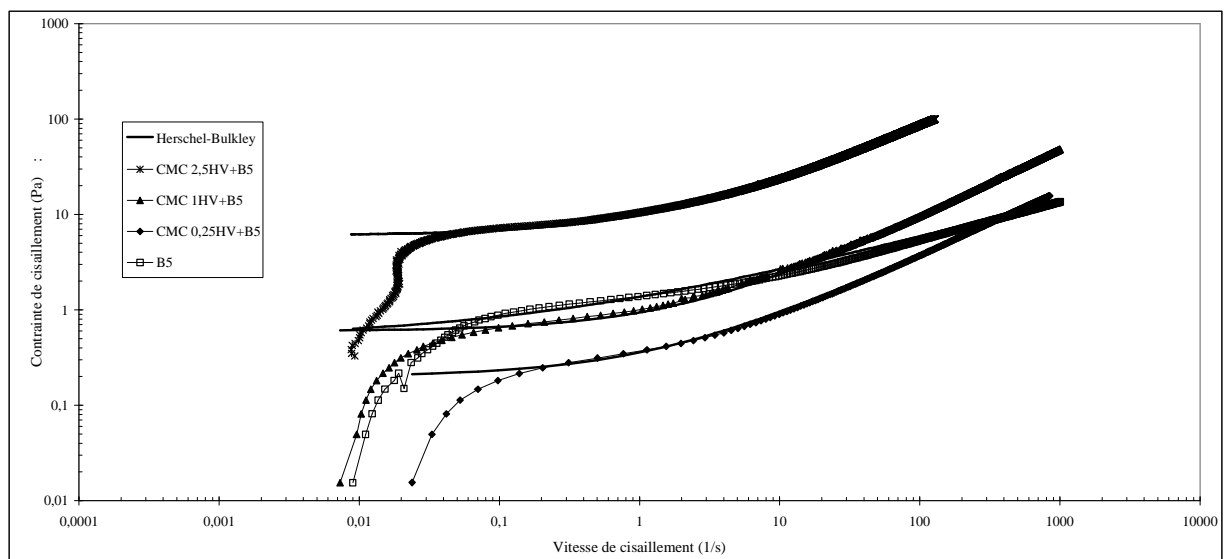


Figure 4.12: Comparaison entre le modèle de Herschel-Bulkley et les courbes d'écoulement de CMCHVB5 à différentes concentration (de 0.25% à 2.5%).

Les paramètres du modèle de Herschel-Bulkley, pour les dispersions de bentonite à 5% avec les différentes concentrations de CMC sont représentés dans le tableau suivant :

$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$, Où τ_0 est la contrainte seuil, k est la consistance et n est l'indice d'écoulement.

%	τ_0 (Pa)	n	k (Pa.s ⁿ)
0	0.45	0.43	0.69
0.1	0.15	0.55	0.39
0.25	0.15	0.68	0.16
0.5	0.60	0.69	0.26
1	0.60	0.71	0.34
1.5	2.00	0.43	8.39
2	5.50	0.23	27.92
2.5	8.00	0.66	3.86

Tableau 4.1: Paramètres de Hershel-Bulkley pour les dispersions CMC HVB5 à différentes concentrations.

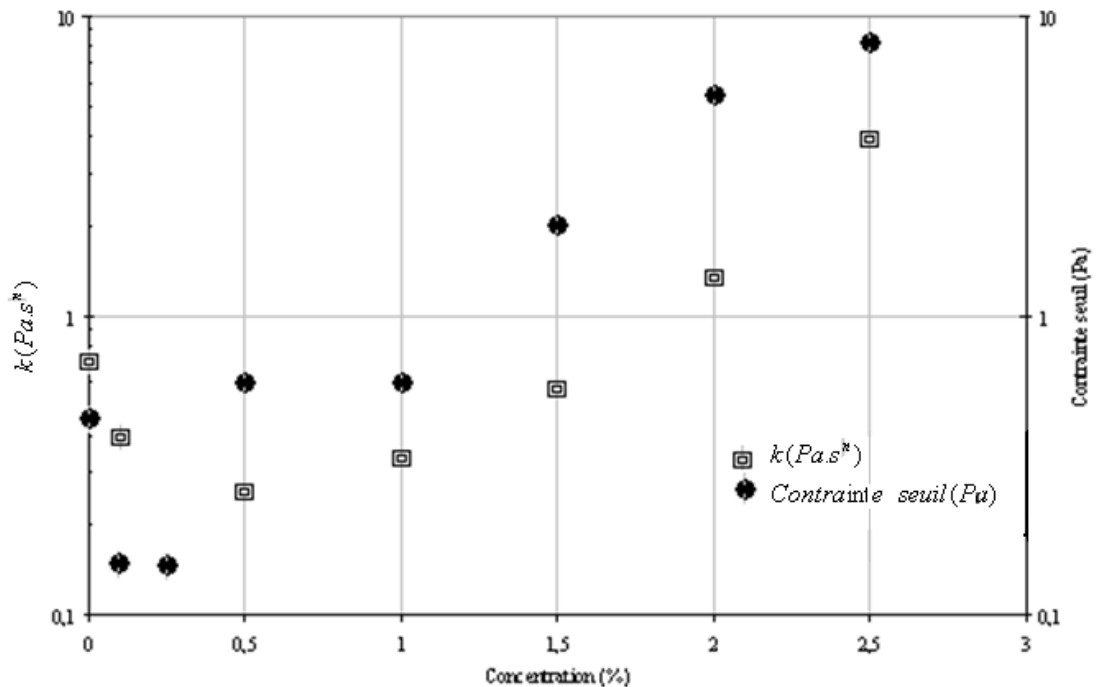


Figure 4.13: Evolution de la consistance en fonction de la concentration en CMC (modèle de Herschel-Bulkley)

D'après la figure 4.13, on observe que la consistance k , augmente quand la concentration en CMC augmente. La contrainte seuil augmente aussi en fonction de la concentration. On remarque que pour B5 (concentration nulle en polymère), la consistance et la contrainte seuil sont supérieures à celle que l'on obtient lorsque l'on a une solution de polymère faiblement concentrée. Ceci semble indiquer un autre mécanisme de structuration du système.

3.2 Différentes masses molaires

On porte ci-dessous les courbes d'écoulement à l'équilibre de CMC 1HVB5 et CMC1MVB5 avec celle de CMC1HV et CMC1MV.

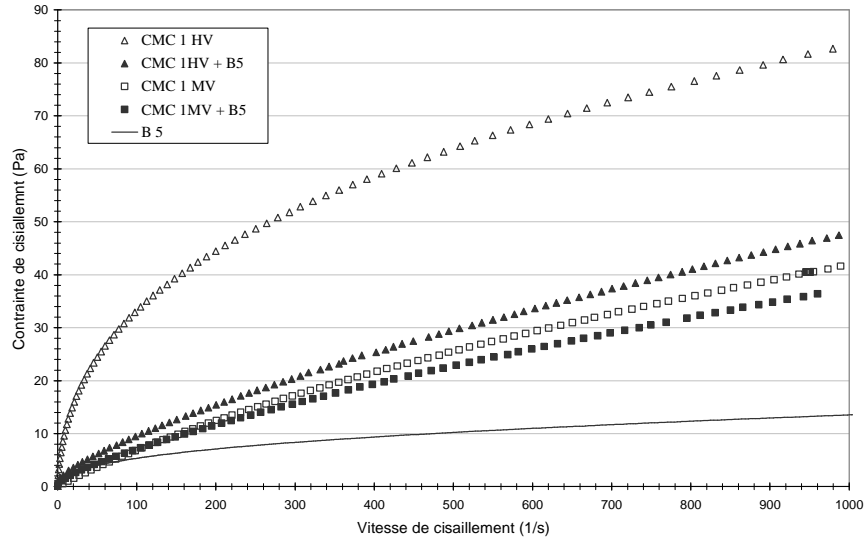


Figure 4.14: *Effet de l'ajout de bentonite à la solution aqueuse de CMC, comparaison entre les masses molaires*

D'après ces courbes on remarque l'effet de l'ajout de la bentonite, sur les propriétés rhéologiques des solutions de CMC. La viscosité de la dispersion de CMCB5, varie. Cette variation dépend considérablement de la masse molaire en CMC.

☒ **Comparaison par rapport à la solution aqueuse de CMC:**

Si on compare les propriétés rhéologiques des dispersions CMCB5, par rapport à la solution aqueuse de CMC, on peut diviser le comportement en deux, selon les concentrations et la masse molaire :

1^{er} cas :

Masse molaire	CMC LV	CMC MV	CMC HV
Concentration	< 1.5%	< 1%	< 0.5%

Dans ce cas, la viscosité de la dispersion de CMCB5 est bien supérieure à celle de la solution aqueuse de CMC. Cet écart diminue lorsque la concentration en CMC augmente (fig. 4.15).

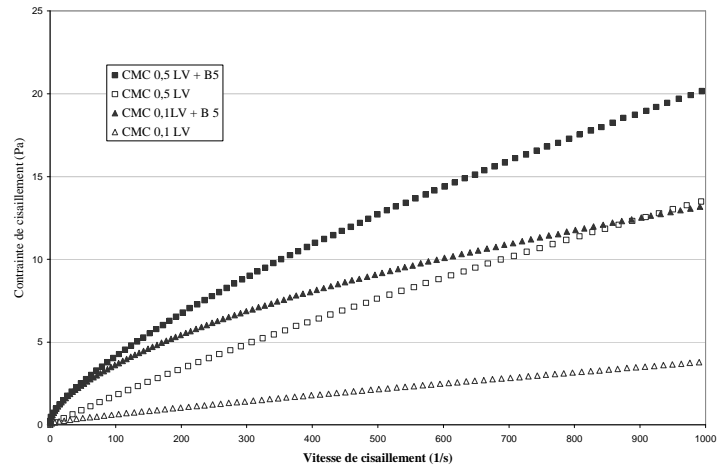


Figure 4.15: Comparaison entre les rhéogrammes de dispersion CMCB5 avec les solutions aqueuses de CMC (concentrations 0.1% et 0.5% LV).

2^{ème} cas :

Masse molaire	CMC LV	CMC MV	CMC HV
Concentration	≥ 1.5%	≥ 1%	≥ 0.5%

On remarque que la viscosité de la dispersion CMCB5 est inférieure à celle de la solution aqueuse de CMC, comme le montre la figure 4.16. Cette diminution est très remarquable dans le cas de CMC HV, comme le montre la figure 4.14. Ceci semble confirmer notre hypothèse sur la couche de lubrification au voisinage des parois solides. La longueur des chaînes polymères a également un effet sur la variation de la viscosité (puisque'il s'agit du même CMC, constitué de mêmes chaînes mais de longueurs différentes).

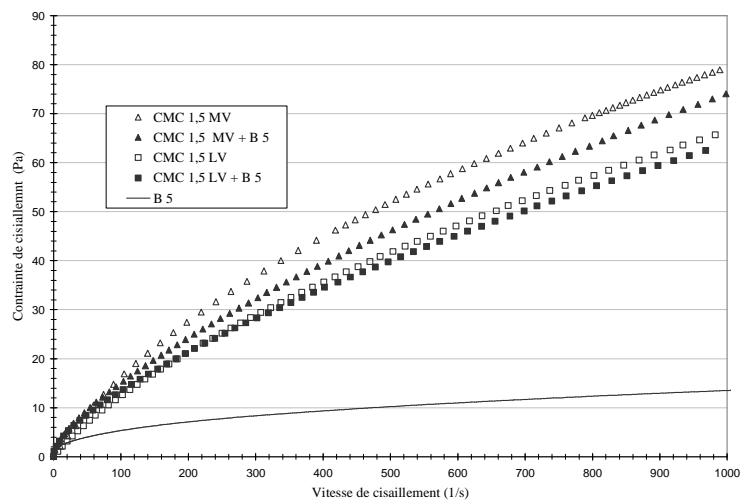


Figure 4.16: Comparaison entre les rhéogrammes des dispersions CMCB5 avec les solutions aqueuses de CMC (concentrations 1.5MV% et 1.5% LV).

☒ **Comparaison par rapport à la suspension de bentonite**

Si l'on compare le comportement rhéologique des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC par rapport à celui de la suspension de bentonite, on remarque comme pour le cas précédent, une certaine variation selon les concentrations et la masse molaire de CMC. On peut diviser ce comportement en trois parties:

1^{er} cas :

Masse molaire	CMC LV	CMC MV
Concentration	0.1%	0.1%

On remarque que la courbe d'écoulement de la suspension de bentonite dans l'eau se situe "au-dessus" de celle de la dispersion CMCB5 (fig. 4.17).

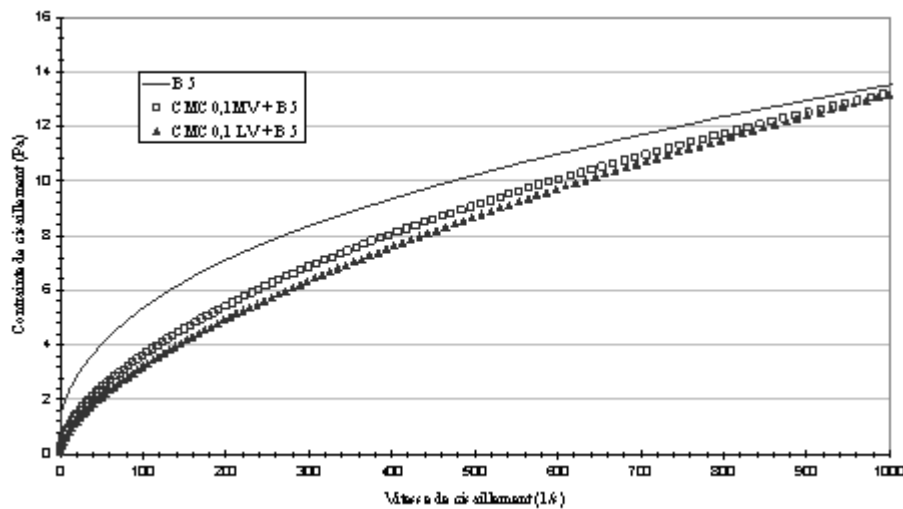


Figure 4.17: Comparaison entre les rhéogrammes de dispersion CMCB5 avec la suspension de bentonite dans l'eau (concentrations 0.1 MV et 0.1 LV).

2^{ème} cas :

Masse molaire	CMC LV	CMC MV	CMC HV
Concentration	0.1% < X ≤ 0.5%	0.1% < X ≤ 0.5%	≤ 0.25%

On remarque une intersection entre les courbes présentant d'une part la suspension B5 et d'autre part les dispersions de bentonite dans le CMC (fig. 4.18).

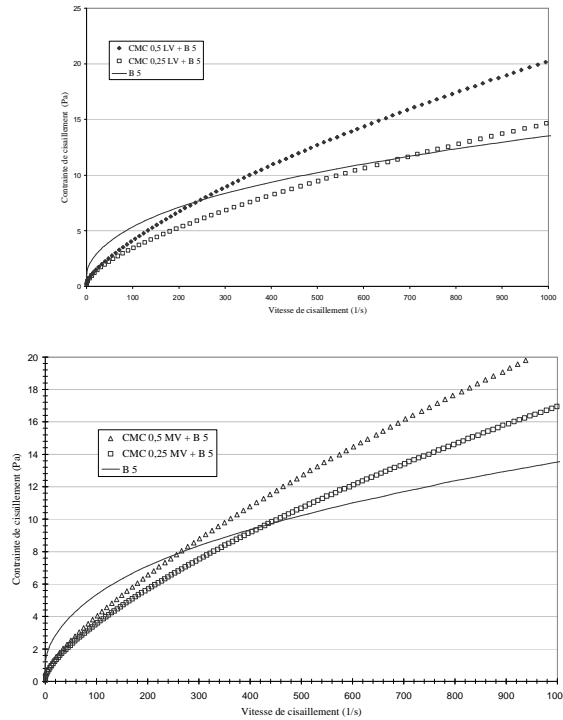


Figure 4.18: Comparaison entre les rhéogrammes de dispersions CMCB5 et de la suspension de bentonite B5 dans l'eau (concentrations 0.25 LV, 0.5LV, 0.25MV et 0.5 MV).

Plus la concentration en CMC augmente, pour une même masse molaire et plus le point d'intersection entre les deux rhéogrammes de dispersion et de suspension de bentonite se décale vers les plus faibles gradients.

3^{ème} cas :

Masse molaire	CMC LV	CMC MV	CMC HV
Concentration	> 0.5%	> 0.5%	> 0.25%

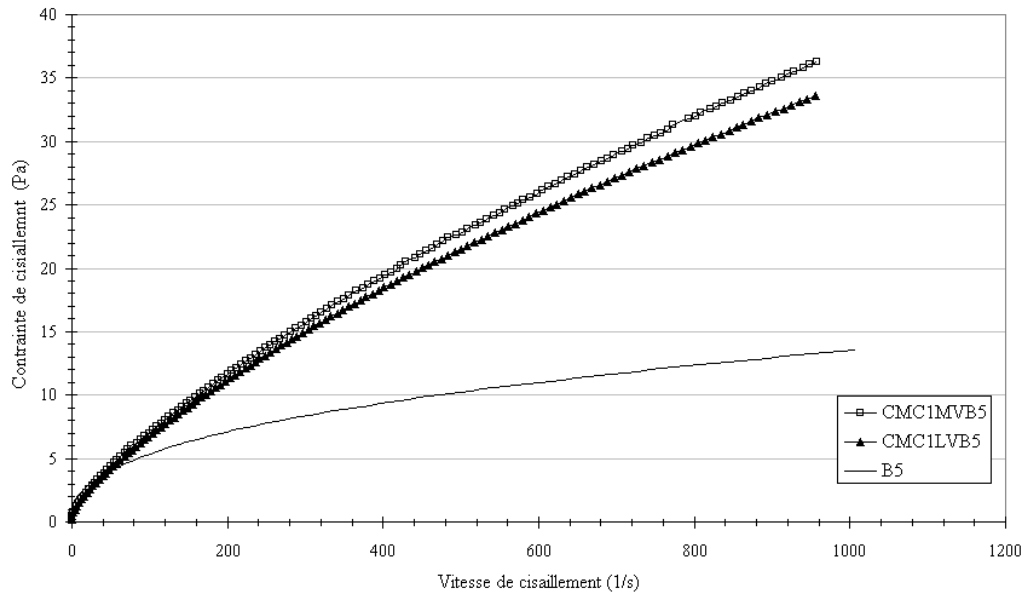


Figure 4.19: Comparaison entre les rhéogrammes de dispersions CMCB5 avec la suspension de bentonite dans l'eau (concentrations 1LV, et 1MV).

A partir de certaines concentrations, les propriétés rhéologiques des dispersions varient beaucoup par rapport à la suspension de B5, même à faible masse molaire.

D'après ces différents cas, on conclue que le comportement rhéologique des dispersions d'argile dans les solutions aqueuses de polymère dépend fortement de la masse molaire et de la concentration du polymère.

4. Mesures en oscillation

4.1 Balayage en contrainte : linéarité

Dans l'étude dynamique en fonction de la contrainte de cisaillement, la détermination de la région linéaire s'effectue selon trois fréquences 0.1, 1 et 10 Hz.

4.1.1 CMC HV

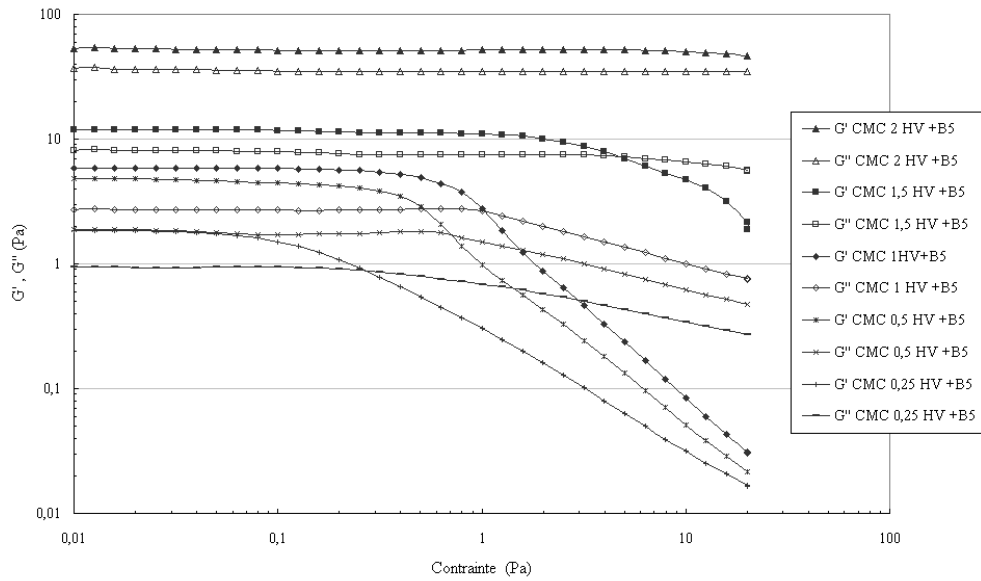


Figure 4.20: *Module de conservation et de perte en fonction de la contrainte pour CMC HVB5 à 1Hz (concentrations de 0.25 à 2 %)*

La figure 4.20, illustre les modules de conservation et de perte en fonction de la contrainte pour les dispersions de CMC HVB5 à la fréquence 1Hz. Le module élastique domine. Les deux modules sont indépendants de la contrainte jusqu'à une certaine valeur critique au-delà de laquelle, ils chutent. Quand la concentration de CMC HV augmente, l'élasticité du fluide augmente aussi.

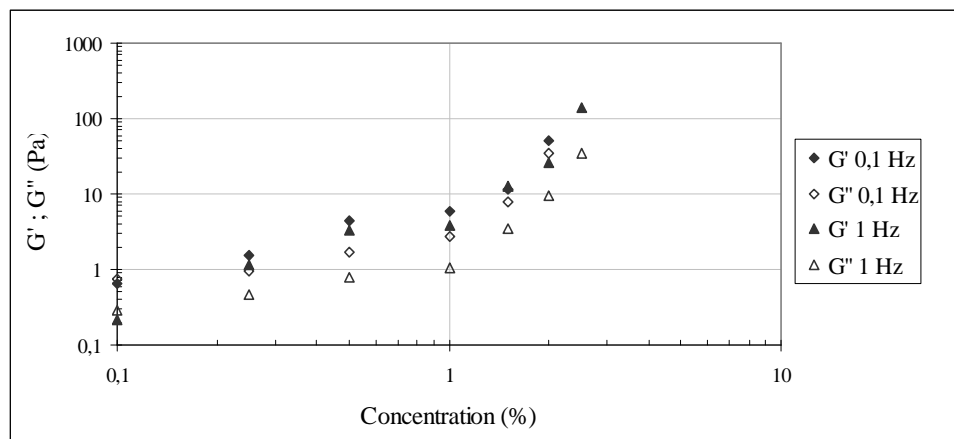


Figure 4.21: *Comportement de G' et G'' en fonction de la concentration et de la fréquence, CMC1HVB5*

La figure 4.21 montre l'évolution des modules au plateau en fonction de la concentration. On remarque également que la fréquence n'influe pas beaucoup sur les

modules. On peut distinguer deux régimes selon que la concentration en polymère est $\leq 1\%$ ou $\geq 1\%$. Dans la 1^{ère} zone, les modules augmentent approximativement comme C . dans la 2^{ème} zone, la croissance est beaucoup plus rapide ($\sim C^6$).

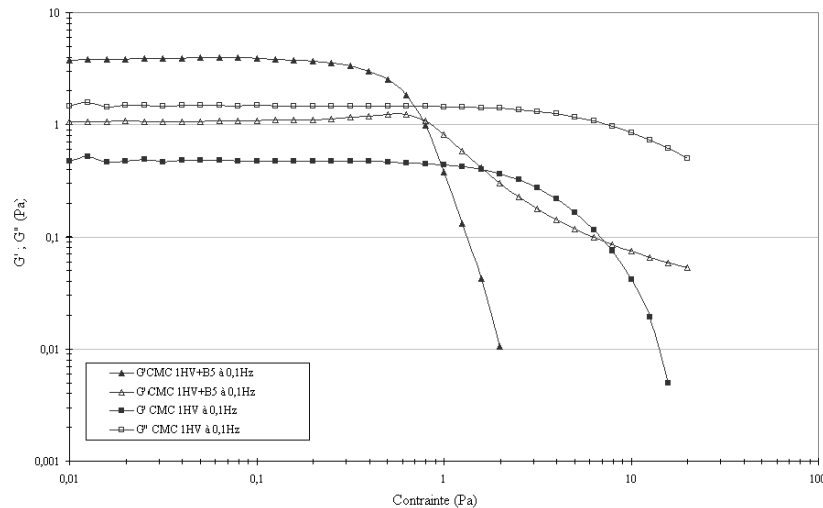


Figure 4.22: G' et G'' en fonction de la contrainte, CMC1HV et CMC1HVB5

La figure 4.22 présente la comparaison entre les modules de conservation et de perte d'une dispersion dans une solution de CMCHV et de sa phase continue à la même concentration et la même masse molaire du polymère (CMC1HV). Pour la dispersion, dans le domaine linéaire, G' est supérieur à G'' . L'ajout de bentonite, rend G' dix fois plus élevé que le module élastique de la solution de polymère. Au delà d'environ 1 Pa, G' diminue d'une façon monotone, tandis que G'' augmente légèrement et devient plus grande que G' , ensuite diminue. Ceci indique la transition du comportement d'un solide élastique à un comportement d'un liquide. Au delà de cette valeur critique de la contrainte de cisaillement, le fluide commence à couler. Les deux modules chutent; le module visqueux prédomine, et G' devient négligeable. Ceci est en bon accord avec les courbes d'écoulement (fig. 4.4, 4.5 et 4.6).

Les courbes de déformation en fonction de la contrainte à 0.1Hz font clairement apparaître la zone linéaire et la transition vers l'écoulement qui se fait à des contraintes d'autant plus faibles que la concentration en polymère est petite.

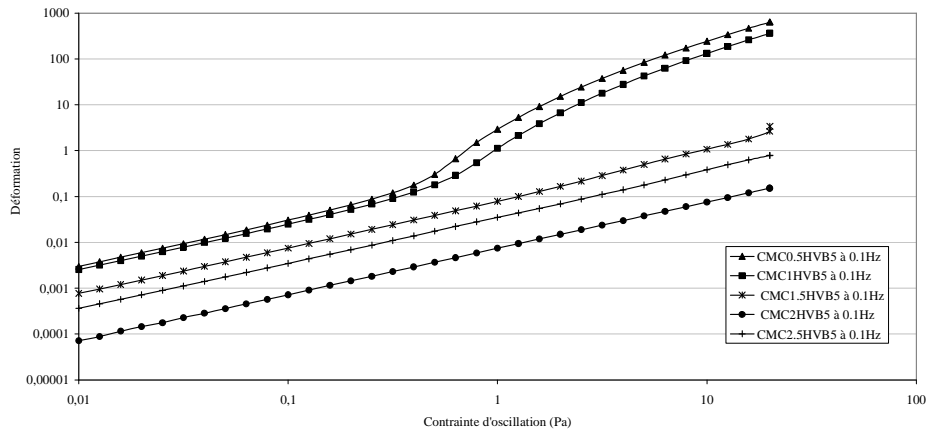


Figure 4.23: Déformation en fonction de la contrainte à 0.1Hz, CMCHVB5

4.1.2 CMC MV

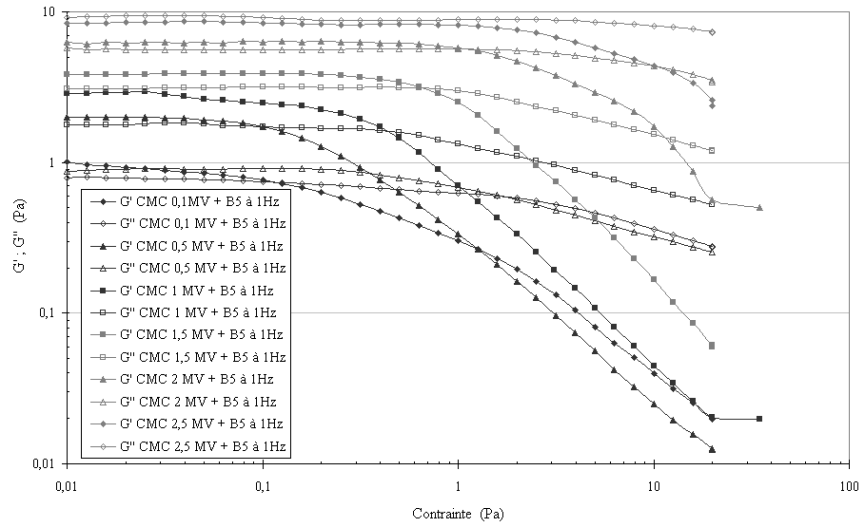


Figure 4.24: Modules de conservation et de perte en fonction de la contrainte pour CMC MVB5 (concentration 0.1 à 2.5%)

Les modules de conservation G' et de perte G'' (fig. 4.24), présentent un comportement analogue à celui observé pour les solutions de CMCHVB5. Au début, les deux modules sont indépendants de la contrainte, puis à une certaine valeur critique de contrainte inférieure à 1 Pa G'' est supérieur à G' puis G' et G'' diminuent. L'écart entre G' et G'' diminue au fur et à mesure que les concentrations en CMC LV augmentent. L'élasticité de CMC MVB5 augmente avec la concentration de CMC MV. La position du point d'intersection $G'=G''$ se décale vers les contraintes élevées quand la concentration en polymère augmente.

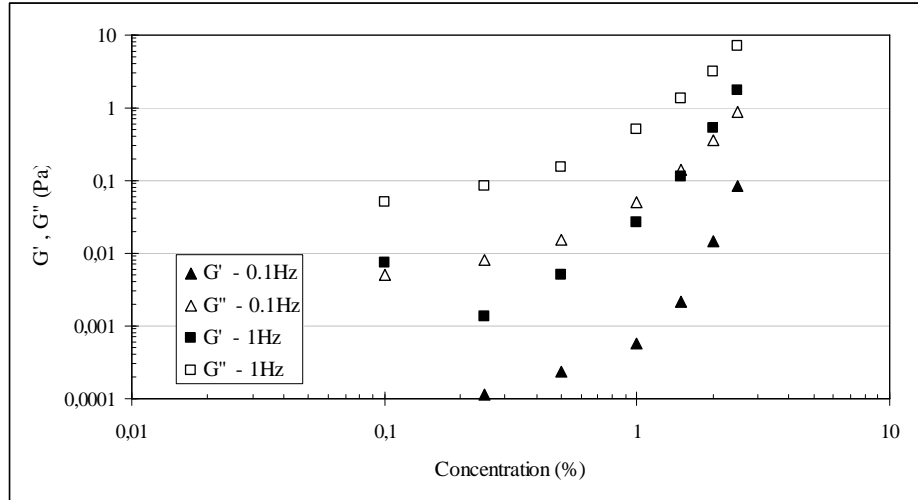


Figure 4.25 : Comportement de G' et G'' en fonction de la concentration et de la fréquence, CMC1MVB5

La figure 4.25 montre que pour CMC1MVB5, la concentration qui sépare les deux régimes est à 0.5Pa.

4.2 Oscillation

4.2.1 CMC HVB5

La figure 4.26 représente les modules G' et G'' en fonction de la pulsation ω pour des systèmes CMCHVB5 à différentes concentrations en polymère.

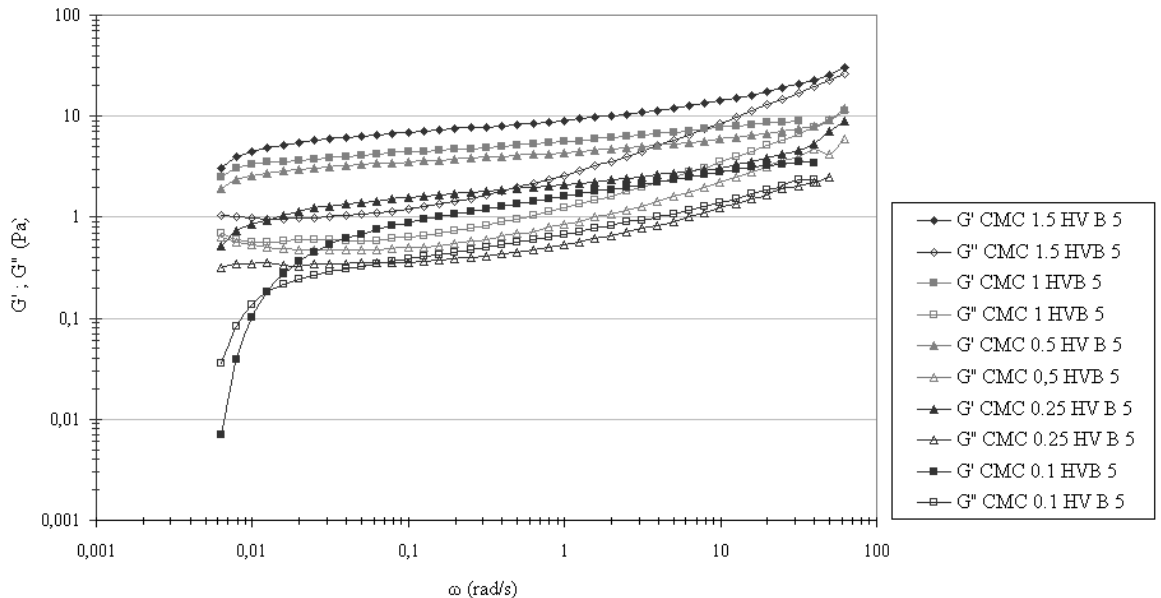


Figure 4.26: G' et G'' en fonction de ω , CMC HVB5

A titre de comparaison, la figure 4.27 représente G' et G'' pour les solutions CMCHV à 0.1, 1 et 2.5%.

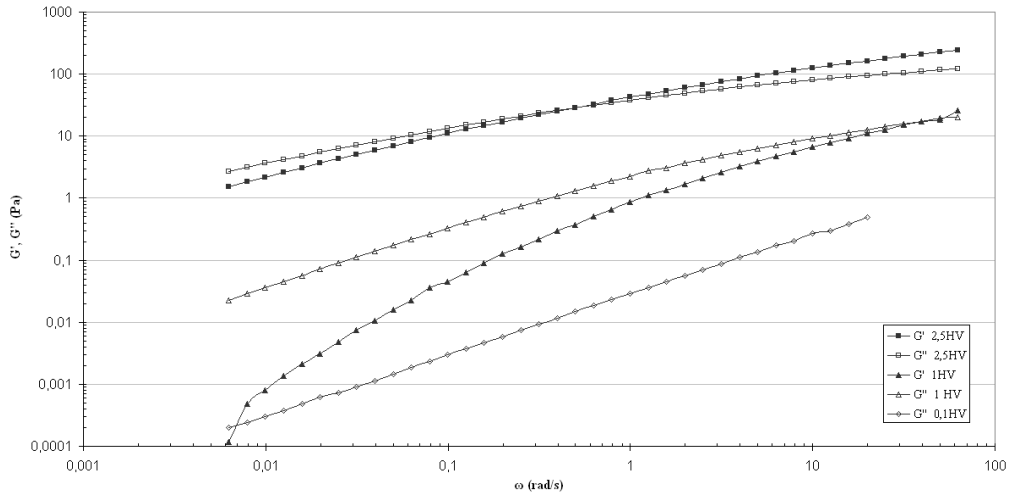


Figure 4.27: G' et G'' en fonction de ω , CMC0.1HV, CMC1HV et CMC2.5HV

Le comportement viscoélastique des solutions de polymère est modifié par l'ajout des particules d'argile. Le matériau se comporte de manière analogue à un gel, d'autant plus élastique que la concentration en polymère est plus élevée.

On peut conjecturer à partir de la figure 4.26 l'existence de deux points d'intersection des courbes G' et G'' correspondant à deux pulsations critiques ω_{c1} et ω_{c2} ($\omega_{c1} < \omega_{c2}$), même s'ils ne sont pas accessibles à la mesure dans tous les cas. A ces fréquences sont associés des temps de relaxation τ_1 et τ_2 . τ_1 semble se décaler vers les basses fréquences lorsque la concentration en polymère c_p augmente.

Si on compare le système avec la suspension de bentonite (fig.3.16-chap3), on constate que l'ajout de polymère conduit à une augmentation des modules qui deviennent supérieurs à ceux de B5 lorsque la concentration c_p est suffisamment élevée. Cependant, on peut remarquer que, dans la zone du plateau $G' \approx 25G''$ pour B5 alors que pour CMC0.1HVB5, G' est seulement de l'ordre de $2.5G''$ et pour CMC2.5HVB5: $G' \approx 10G''$. Le caractère élastique est donc moins marqué que dans le cas de B5.

4.2.2 Comparaison entre masses molaires

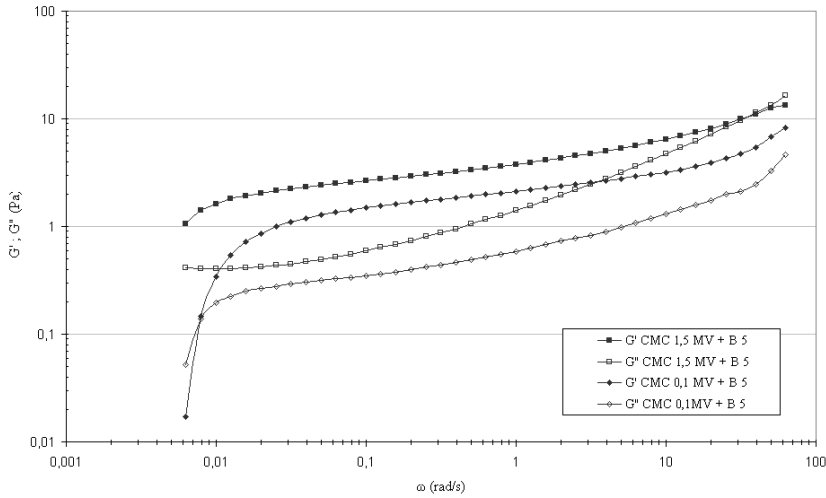


Figure 4.28: *Module de conservation et de perte de CMCMB5 (concentrations 0.1 et 1.5%)*

La figure 4.28, obtenue pour les dispersions de bentonite dans les solutions CMC 0.1MV et CMC1.5MV, montre que $G' > G''$ excepté les basses et hautes fréquences. G' augmente lentement en fonction de la fréquence et de la concentration du polymère [13].

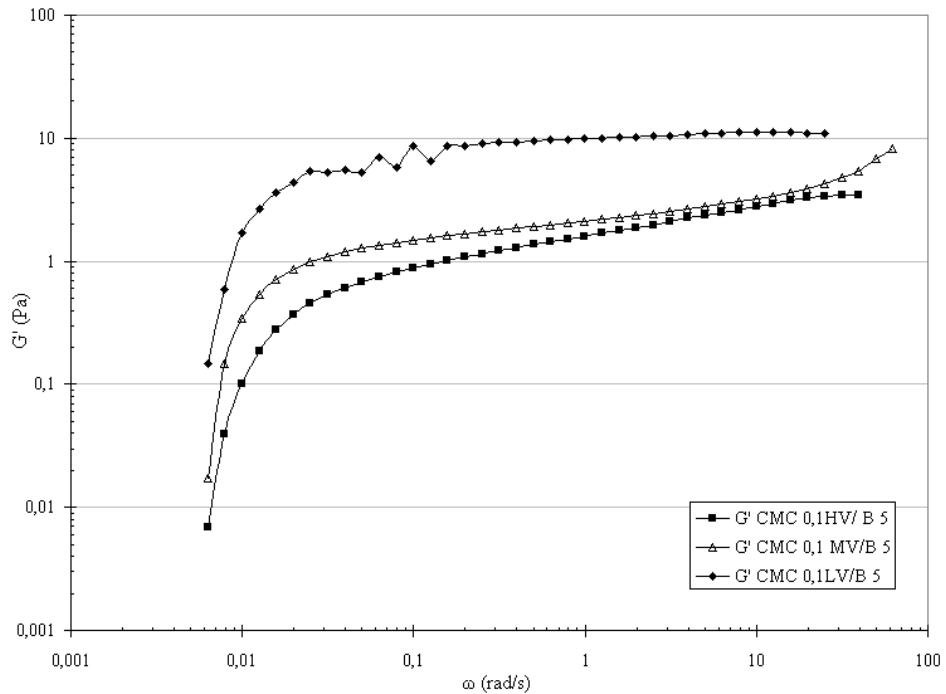


Figure 4.29 : *Module de conservation de CMC 0.1/ B5 (LV, MV et HV)*

L'influence de la masse molaire de CMC dépend de sa concentration. La figure 4.29 représente G' pour $c_p = 0.1\%$. On peut observer que le module élastique est plus

grand quand la masse molaire diminue. Pour une concentration plus élevée en polymère ($c_p = 1\%$), HV correspond à des valeurs plus élevées de G' (fig. 4.30). Ceci peut fournir une information sur les différentes natures des réseaux impliqués.

En particulier, pour $c_p = 0.1\%$, la solution de polymère a un comportement purement visqueux; l'ajout de particules conduit à un comportement viscoélastique. Pour cette concentration, l'augmentation de G' et G'' est très importante alors que pour $c_p = 2.5\%$, G' et G'' restent du même ordre de grandeur pour la phase continue et la dispersion; seule la forme des spectres change.

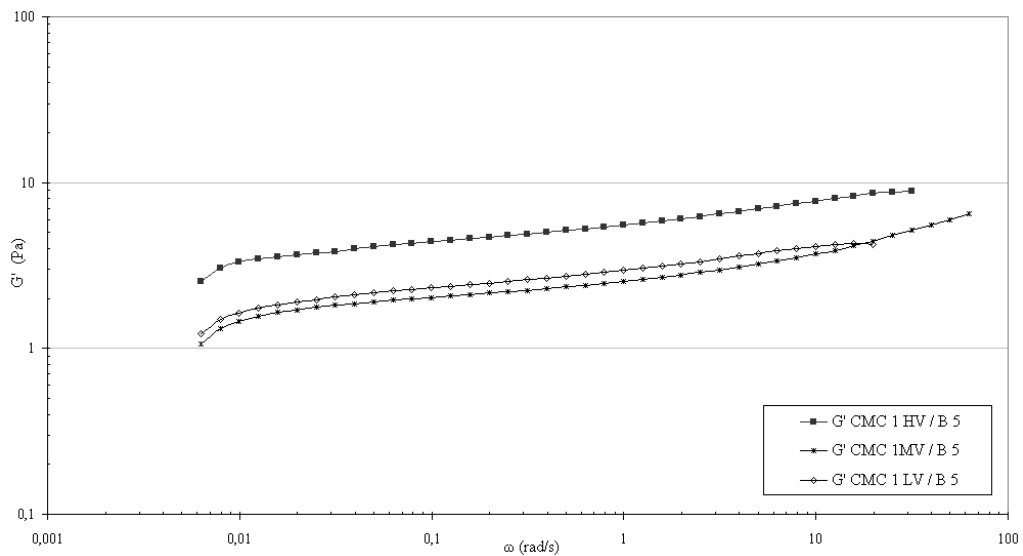


Figure 4.30: Module élastique de CMC 1/B5 (LV, MV et HV)

Dans le premier cas, correspondant à un régime dilué/semi-dilué, les chaînes polymères relient les particules et les agrégats et un réseau élastique est par conséquent formé. Lorsque $c_p = 1\%$, HV correspond à des valeurs plus élevées de G' que pour LV et MV.

Nous proposons l'interprétation suivante:

A faible concentration en polymère ($c_p \approx 0.1\%$), correspondant au régime dilué/semi-dilué, les chaînes polymères établissent des connexions entre particules et agrégats et un réseau élastique est formé. Pour une faible masse molaire (LV), G' est beaucoup plus grand que pour HV. Le polymère n'empêche pas une exfoliation partielle des particules et il y a probablement une combinaison des effets observés pour B5 et de la formation de jonctions dues à la présence du polymère.

Lorsque C_p augmente, dans le régime semi-dilué/concentré, les propriétés mécaniques du réseau sont principalement contrôlées par les chaînes macromoléculaires et G' augmente lorsque la masse molaire augmente.

4.3 Fluage

4.3.1 CMC HV

La contrainte est suffisamment faible pour que l'on soit dans le domaine linéaire (0.02Pa). Les tests de fluage se déroulent à la température constante 20°C. La figure 4.31 représente les courbes de fluage et recouvrance. Au début du fluage, on remarque une réponse instantanée suivie d'une réponse retardée. Le comportement des dispersions de CMC HVB5 est celui d'un gel élastique avec récupération d'une grande partie de la déformation. Cela est en parfait accord avec les résultats des mesures en écoulement permanent et en oscillation.

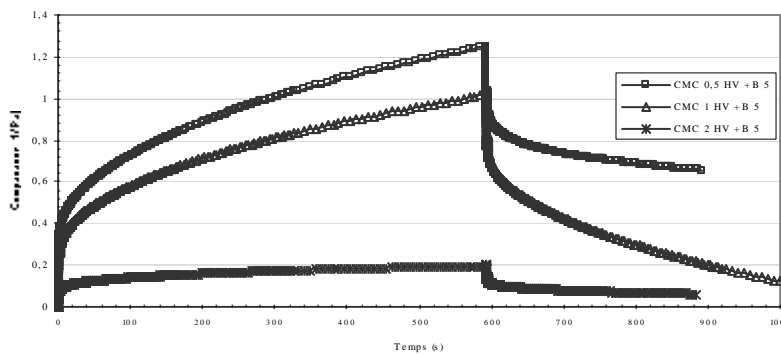


Figure 4.31: Courbes de fluage-recouvrance CMC HVB5 (concentrations 0.5, 1 et 2%)

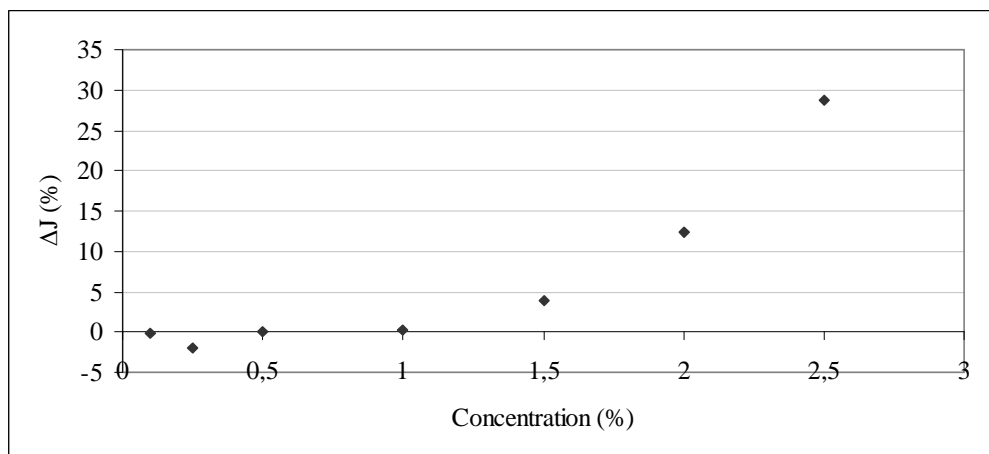


Figure 4.32 : Taux de recouvrance de CMC HVB5 en fonction de la concentration en polymère

La figure 4.32 représente la variation du taux de recouvrance ΔJ du mélange CMCHVB5 en fonction de la concentration de CMC HV. Le taux de recouvrance est pratiquement nul pour les faibles concentrations, ce qui caractérise un comportement de fluide visqueux [10]. A partir de 1% On observe une augmentation de ΔJ . Cette

augmentation montre le passage graduel d'un régime visqueux vers un régime viscoélastique.

5 Règle de Cox Merz

La règle de Cox-Merz est une relation empirique entre la viscosité de cisaillement et la viscosité complexe obtenue à partir de mesures en oscillation. Elle stipule que:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left| \eta^*(\omega) \right|_{\omega=\dot{\gamma}} \quad (4.1)$$

La figure 4.33 représente la viscosité de cisaillement $\eta(\dot{\gamma})$ et la viscosité complexe $\left| \eta^*(\omega) \right|$ pour la solution CMC1HV et pour la dispersion CMC1HVB5. Nous avons également représenté pour CMC1HVB5, la viscosité dynamique $\eta'(\omega)$ ($\eta' = G''/\omega$).

On constate un très bon accord avec la règle de Cox-Merz pour la solution de polymère (excepté bien évidemment pour les valeurs obtenue aux faibles $\dot{\gamma}$ et dont nous avons discuté au chapitre 2). Par contre, pour la dispersion, les valeurs de $\left| \eta^*(\omega) \right|$ sont nettement supérieures à celles de $\eta(\dot{\gamma})$. Ceci avait déjà été remarqué dans la littérature, à propos de dispersion de laponite dans le PEO [15].

Ce résultat est attribué à la destruction des agrégats et à l'organisation des particules dans l'écoulement [16].

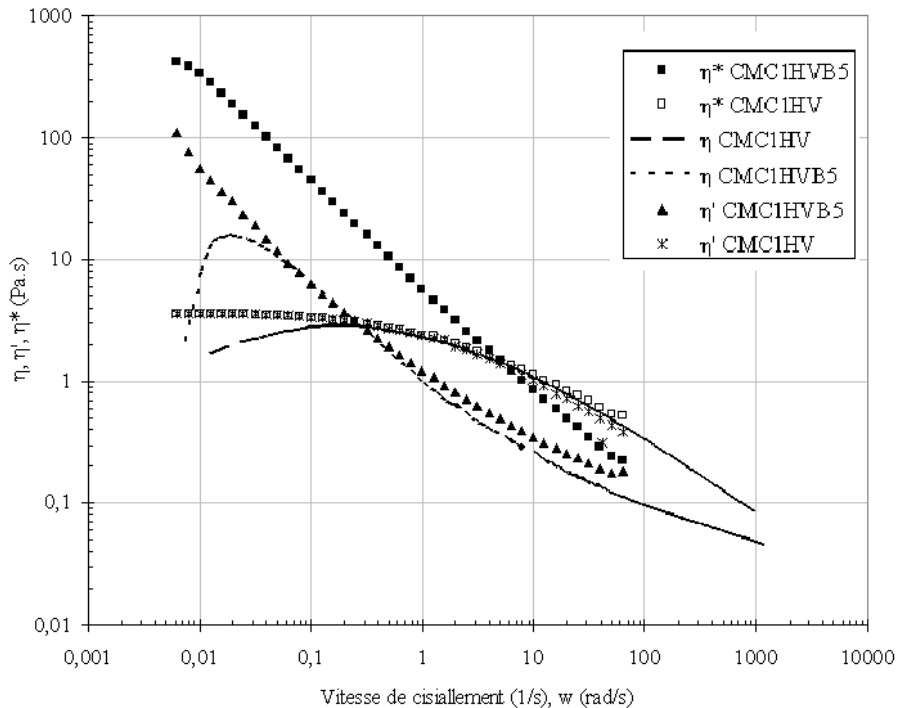


Figure 4.33: Présentation Cox-Merz: courbes des viscosités en fonction de la vitesse de cisaillement et de la pulsation (CMC1HV et CMC1HVB5)

6. Observation microscopique sous écoulement

L'étude rhéologique des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC a été complétée par une visualisation microscopique de la dispersion B5 et des dispersions CMCHVB5, en écoulement..

6.1 Appareillage

La visualisation microscopique des matériaux en écoulement est réalisée grâce à la combinaison d'un microscope optique et d'une caméra vidéo numérique intégrée dans le Rhéoscope 1. L'instrument complet (rhéomètre, microscope et caméra) est commandé par le logiciel de Haake, RheoWin. La géométrie de mesure employée pour ces mesures est un cône-plan (70mm -1°). Le cône est un miroir et le plateau est en verre.

Il est possible de modifier la mise au point à la fois radialement et transversalement. Les mesures ont été effectuées sur la suspension de B5 et dispersions CMC1HVB5 et CMC1.5HVB5 à différentes étapes de vieillissement.

6.2 Suspension de bentonite B5

Le protocole expérimental est le suivant :

- précisaillement 10s^{-1} , pendant 2min suivi d'un repos de 10min
- rampe montante de 0 à 12 Pa pendant 20s
- palier à 12Pa pendant 50s
- palier 2Pa pendant 200s

Les deux paliers nous permettent de visualiser les suspensions à forte et faible contrainte de cisaillement maintenues constantes. Le système fonctionne à température ambiante (23°-25°C). Les visualisations commencent à partir de la rampe. Les dispersions de bentonite étudiées sont en équilibre (c'est-à-dire après 15 jours de vieillissement).

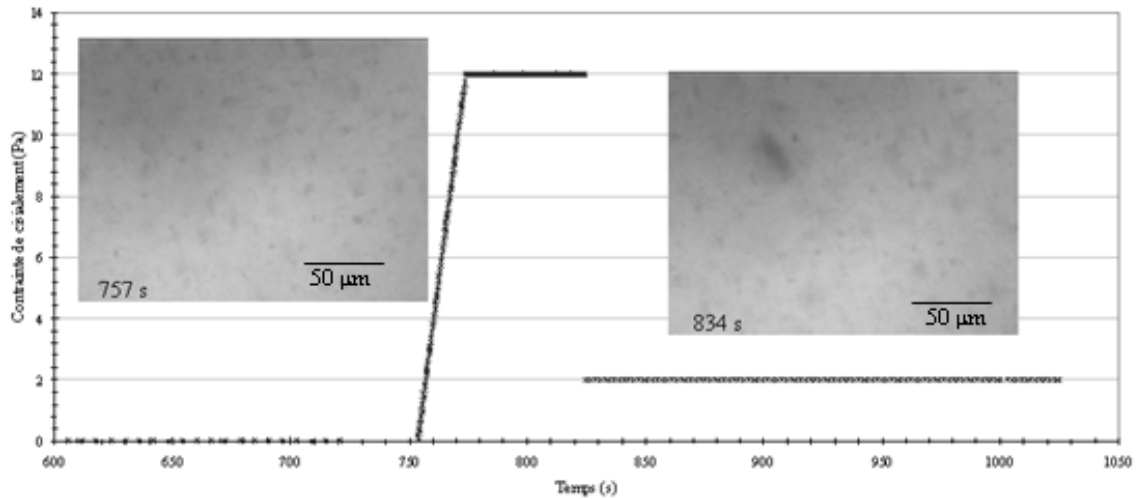


Figure 4.34: *Contrainte en fonction du temps; B5*

La figure 4.34 montre l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du temps, avec deux photos de la suspension de B5. On remarque que la suspension de B5 ne montre aucune particularité. Elle est formée par de petites particules plus au moins épaisses de tailles semblables et qui ne suivent pas une orientation bien déterminée. Les particules, présentent la même structure du début à la fin de l'écoulement.

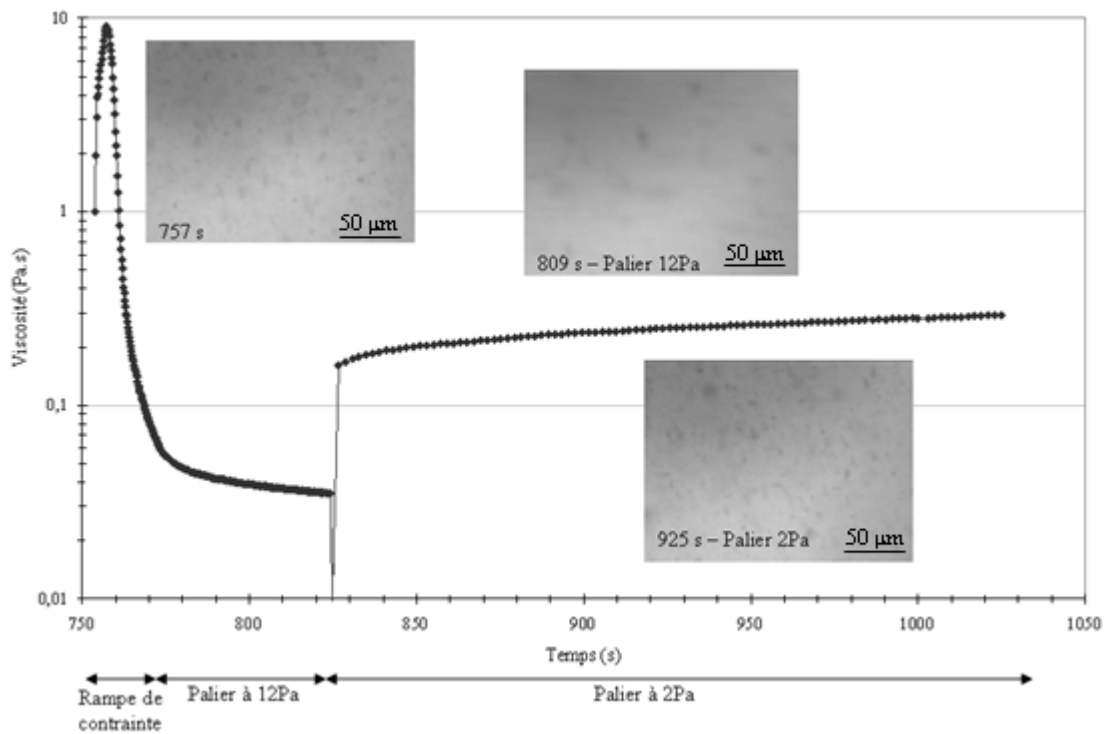


Figure 4.35: *Viscosité en fonction du temps; B5*

La figure 4.35 illustre la viscosité en fonction du temps de B5, avec trois photos le long des différentes étapes du protocole. On remarque la présence d'un pic dans la courbe de viscosité en début de la rampe qui se traduit par une résistance à l'écoulement, pendant quelques secondes.

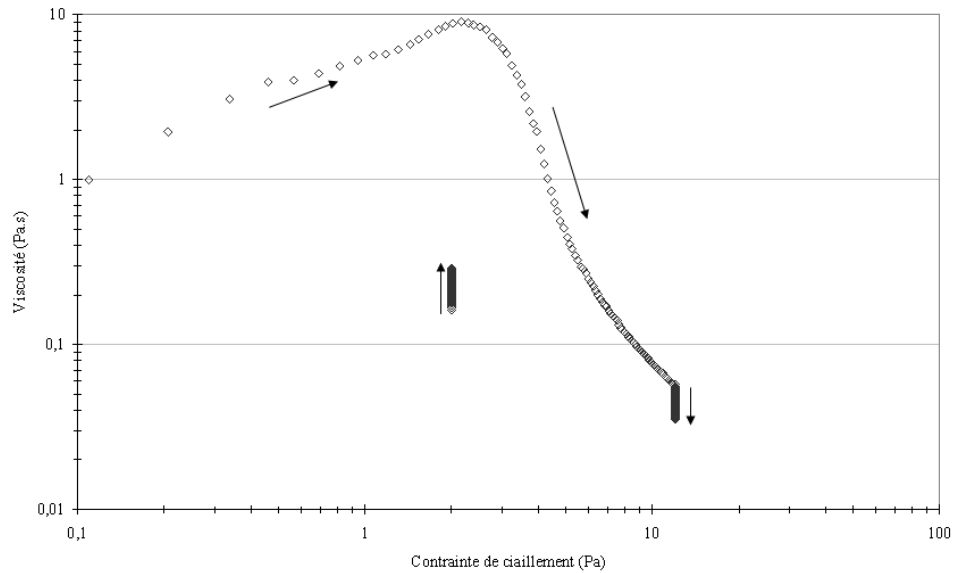


Figure 4.36: Viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement de B5

Pendant le palier à 12Pa, on constate que la viscosité décroît légèrement. Lorsque la contrainte est ramenée à 2Pa, la viscosité augmente graduellement mais reste inférieure à 0.5Pa.s.

Si l'on porte la viscosité (ou plutôt le quotient $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$) en fonction de la contrainte (fig. 4.36), on constate un comportement tout à fait analogue à celui décrit dans le chapitre 3 dans la zone de la rampe de contrainte: une croissance de viscosité suivie d'une décroissance. La première partie de la courbe avait été attribuée en comportement élastique d'une structure analogue à celle d'un gel, tandis que la deuxième partie correspond à l'écoulement, la structure étant détruite. Sur le même graphe, on constate la décroissance de la viscosité pendant le palier à 12Pa et une remontée progressive de viscosité pendant le palier à 2Pa. Elle reste toutefois très inférieure à ce que l'on observe lors de la rampe de contrainte: la structure élastique ne se reforme pas.

6.3 CMC 1 HVB5

Le protocole de mesure consiste en :

- un précisaillement $10s^{-1}$, pendant 2min suivie d'un repos de 10min
- une rampe montante de 0 -120 Pa pendant 200s

- un palier à 120Pa pendant 50s
- un palier à 5Pa pendant 200s

Le but de ce protocole, est de visualiser les dispersions en rampe, palier à forte et faible contrainte de cisaillement. Un protocole similaire avait été utilisé par A. Ponche pour des dispersions de dioxyde de titane dans des solutions de polymère [17]. Plusieurs tests préliminaires ont été effectués afin de mettre au point le protocole de mesure.

En premier lieu nous avons effectué deux essais d'écoulement sur une dispersion de CMC1 HVB5, aux mêmes conditions.

Le paramètre modifié est la position de la caméra (schéma fenêtre, fig.4.37) :

- Test 1: la caméra est proche du centre
- Test 2: la caméra est au bord (position radiale)

Les rhéogrammes et les courbes de viscosités, sont identiques.

L'ajout de la bentonite à la solution aqueuse de CMC, provoque une hétérogénéisation entre les différents constituants de la dispersion, bien que cette hétérogénéité ne soit pas visible à l'œil nu (fig. 4.37). On remarque la présence de flocs de différentes tailles et formes (photos 1 et 2). Ces agrégats sont foncés et/ou clairs (photo 1 et 4). Bien qu'ils soient grands par rapport à la taille des particules d'argile (photos 5 et 6), ils ne sont pas nombreux. Ils peuvent être de nature différente: constitués de bentonite ou de mélange CMC/bentonite. Ces tests ont montré que ces flocs sont à l'origine des blocages du rhéomètre au début des tests d'écoulement et peuvent donc expliquer l'augmentation de la viscosité.

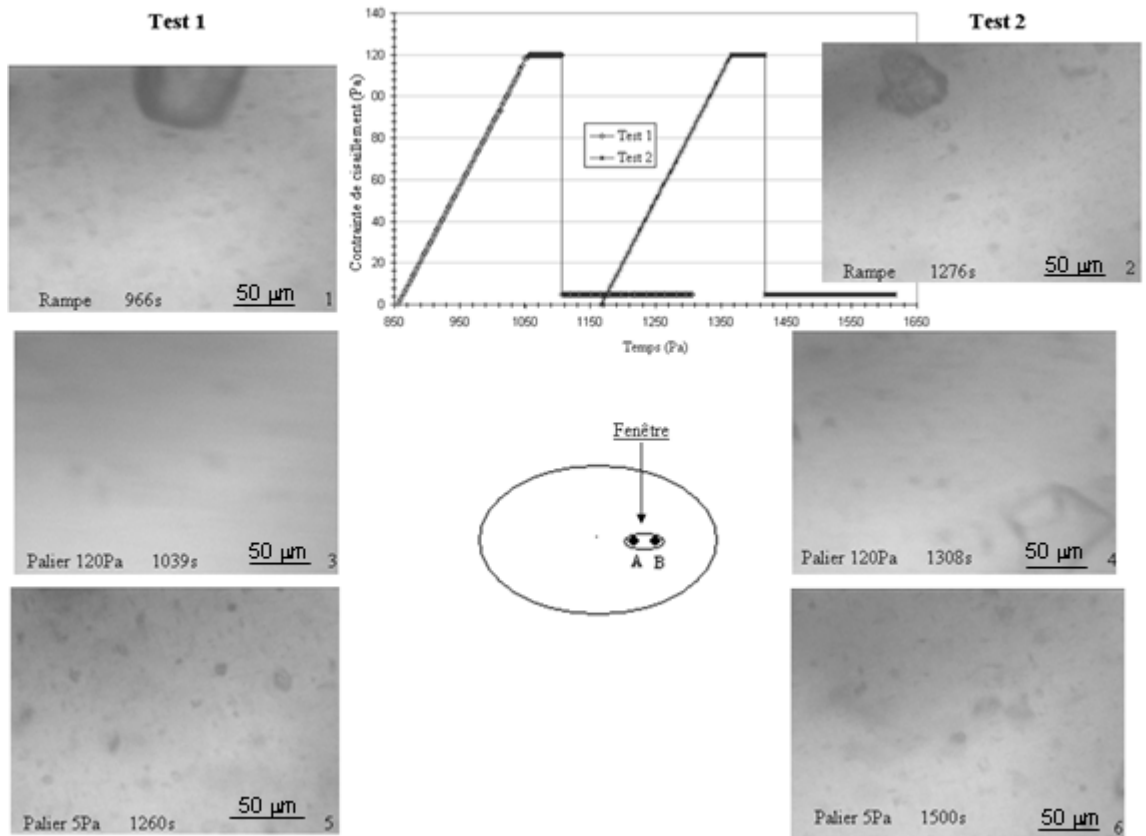


Figure 4.37: Contrainte en fonction du temps CMC1HVB5
 Test 1: Observation en A; Test 2: observation en B

D'après la figure 4.38, on remarque bien une résistance à l'écoulement au niveau des deux tests, qui se manifeste par un pic de viscosité en fonction du temps en début de la rampe d'écoulement. Ensuite une augmentation continue de la viscosité.

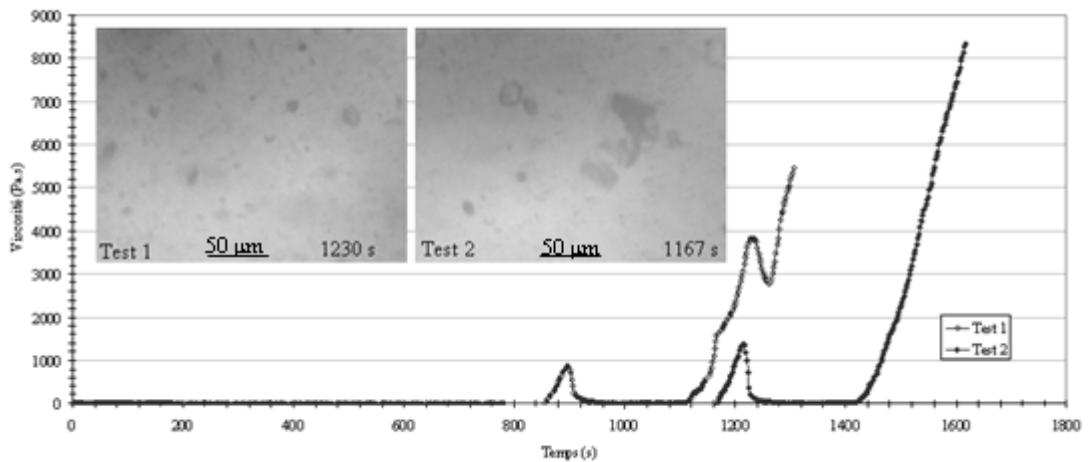


Figure 4.38: Courbes de viscosité en fonction du temps de CMC1 HVB5 (test 1: caméra au centre; test 2: caméra aux bordures)

Contrairement à ce qu'on a pu observer pour la suspension de bentonite, la viscosité de la dispersion se stabilise après le pic, diminue pendant la rampe, mais augmente considérablement pendant le palier à faible contrainte (5Pa). La présence des agrégats, freine l'écoulement à faibles contrainte de cisaillement.

6.4 CMC 1.5 HVB5

Trois tests ont été effectués pour une dispersion de CMC 1.5 HVB5, pour un même échantillon à l'équilibre. Un test de comparaison a été également effectué pour la dispersion au 1^{er} jour de vieillissement aux mêmes conditions. On remarque la présence de plusieurs floccs, de tailles et de degré de transparence différents avec des particules éparpillées (fig. 4.39).

Bien que les dispersions soient bien agitées et bien mélangés avant la visualisation microscopique, on remarque que le fluide n'est pas totalement homogène. Les floccs transparents pourraient s'agir de blocs de CMC. Les plus foncés, sont soit des blocs d'argile ou de mélange CMC/Bentonite.

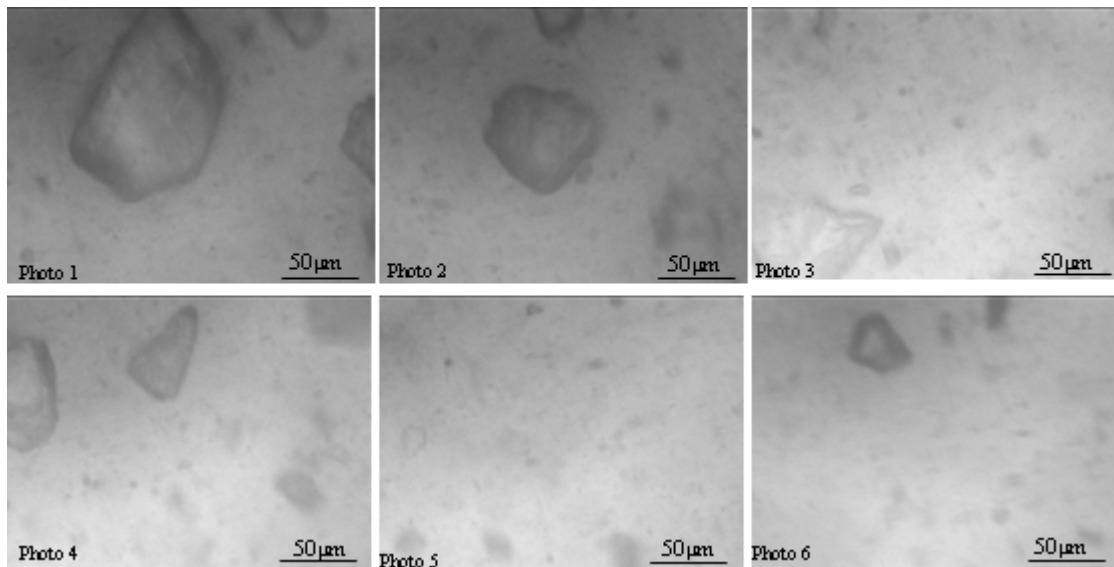


Figure 4.39: Différentes photos de la dispersion de CMCHVB5 au cours de l'écoulement

Tout au long de l'écoulement on remarque une disparition partielle et progressive de ces agrégats. L'écoulement mène à la destruction de quelques uns. D'autres agrégats résistent au cisaillement. Les particules deviennent alors plus nombreuses.

Quand le système est en début de vieillissement, la viscosité est bien plus élevée que celle du système à l'équilibre (fig. 4.40).

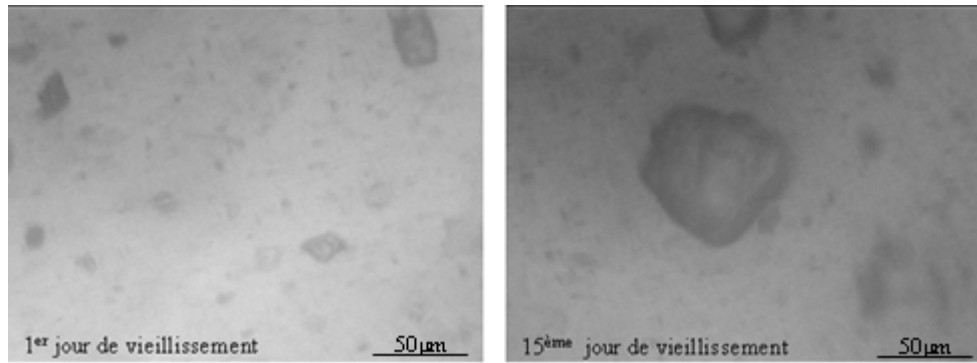


Figure 4.40: Photos de CMCl.5 HVB5 le 1^{er} et le 15^{ème} jour de vieillissement

La figure 4.41 montre d'une part l'évolution de la viscosité $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ en fonction du temps et d'autre part la viscosité en fonction de la contrainte dans la zone correspondant à la rampe. On constate dans ce dernier cas un comportement tout-à-fait analogue à celui décrit au paragraphe 2.2. Pendant le palier à 120Pa, la viscosité reste stable. Puis, lorsque la contrainte est ramenée à 5Pa, la viscosité augmente progressivement et semble se stabiliser à une valeur d'environ 2Pa.s ce qui correspond à la valeur que l'on a lorsque la rampe de contrainte est appliquée.

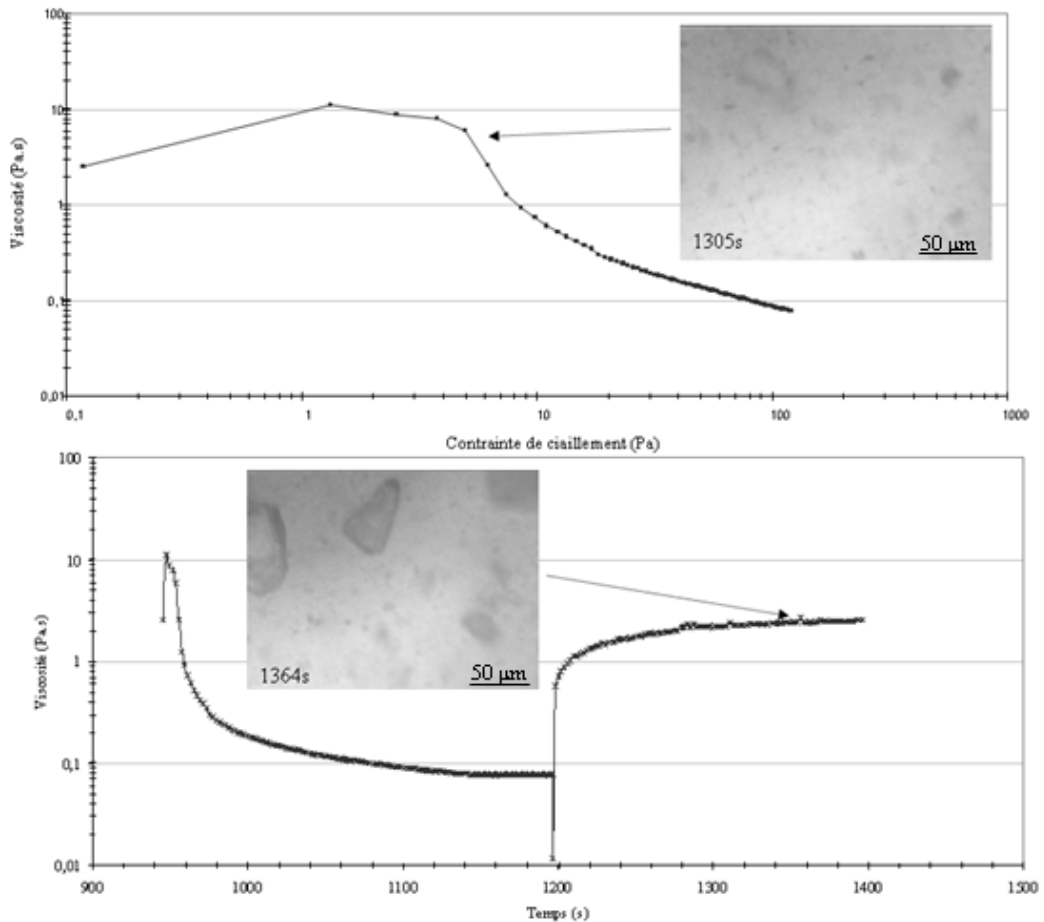


Figure 4.41: Courbes de viscosité en fonction du temps (CMCl.5 HVB5 à l'équilibre)

Il peut arriver que des agrégats bloquent la géométrie de mesure (fig. 4.42): le comportement est analogue à celui décrit précédemment mais, à 1600s, on observe un saut brutal de viscosité à une valeur de 2178Pa.s, suivi d'une décroissance rapide. Vraisemblablement, l'agrégat qui a bloqué le système a été "délogé" sous l'effet de la contrainte.

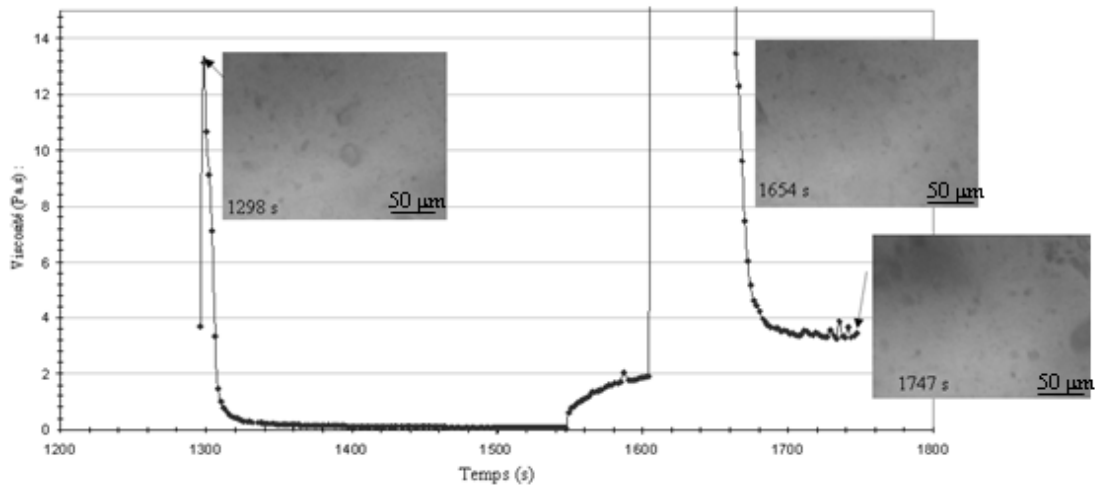


Figure 4.42: Courbes de viscosité en fonction du temps (CMC1.5 HVB5 à l'équilibre) ; Observation de la résistance à l'écoulement

7. Etude physicochimique

Plusieurs analyses physicochimiques ont été effectuées sur des suspensions de B5 et des dispersions de CMC1 HVB5 et CMC1.5 HVB5, afin de déterminer les interactions des différents éléments au sein des systèmes colloïdaux. Ces mesures ont été réalisées à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M).

7.1 Mesures BET

La théorie BET sert de base à une technique d'analyse pour la mesure de la surface spécifique d'un matériau. En 1938, Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller ont publié un article sur la théorie BET dans une revue [18]; «BET» est constitué des initiales de leur nom de famille.

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression. D'après ces analyses, la surface spécifique de la bentonite est d'environ $66.42\text{m}^2/\text{g}$. Ceci prouve que l'argile se présente sous forme de particules et non de feuillets.

Dans le cas de la dispersion séchée, c'est-à-dire, lorsque l'on est en présence de CMC et bentonite, le résultat est de $0.3\text{m}^2/\text{g}$. Cela signifie que l'azote "voit" en fait un film de polymère.

7.2 Mesures ATG

Nous avons complété notre étude par des analyses thermogravimétriques. L'analyse thermogravimétrique, est une technique d'analyse qui consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Une telle analyse suppose une bonne précision pour les trois mesures : poids, température et variation de température.

Les échantillons ont été d'abord lavés: l'échantillon est mis dans un récipient gradué, qu'on remplit d'eau déminéralisée. Ensuite il est agité pendant 1 heure. Après l'opération de lavage, le matériau est mis dans une centrifugeuse.

Pour le CMC (fig. 4.43), on observe une perte en eau d'environ 10% à 100°C puis, vers 270°C , une calcination. La perte en masse est alors d'environ 65%. Enfin, vers 470°C , une perte d'environ 10% due à la pyrolyse du matériau.

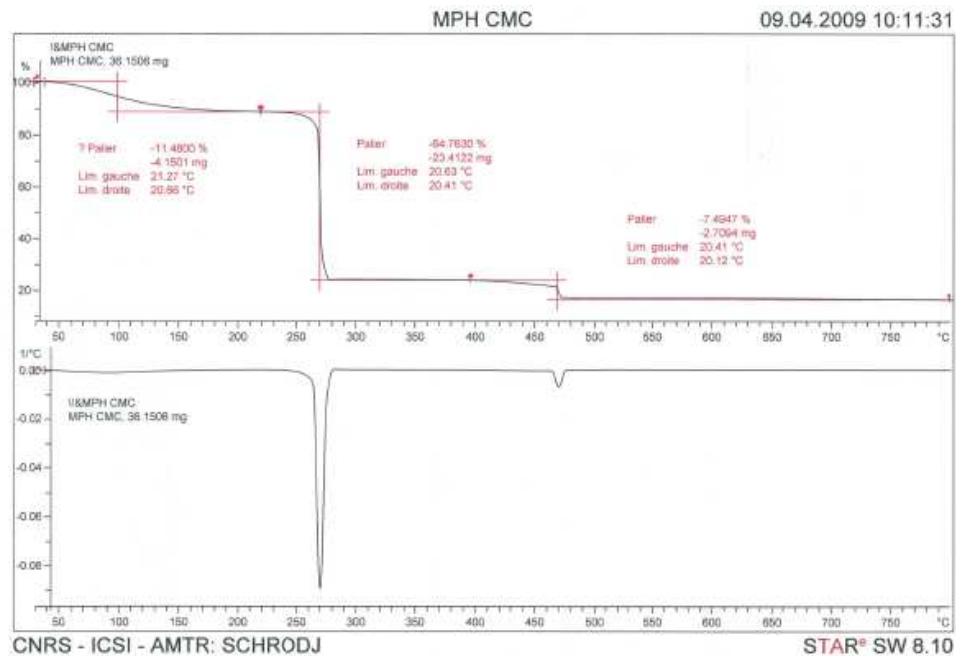


Figure 4.43: ATG CMCHV

Dans le cas de la bentonite (fig.4.44), on constate une perte en eau ($\approx 11\%$); la même observation avait été faite dans le cadre des mesures BET. Vers 600°C , la bentonite commence à perdre des OH de surface et la structure commence à changer.

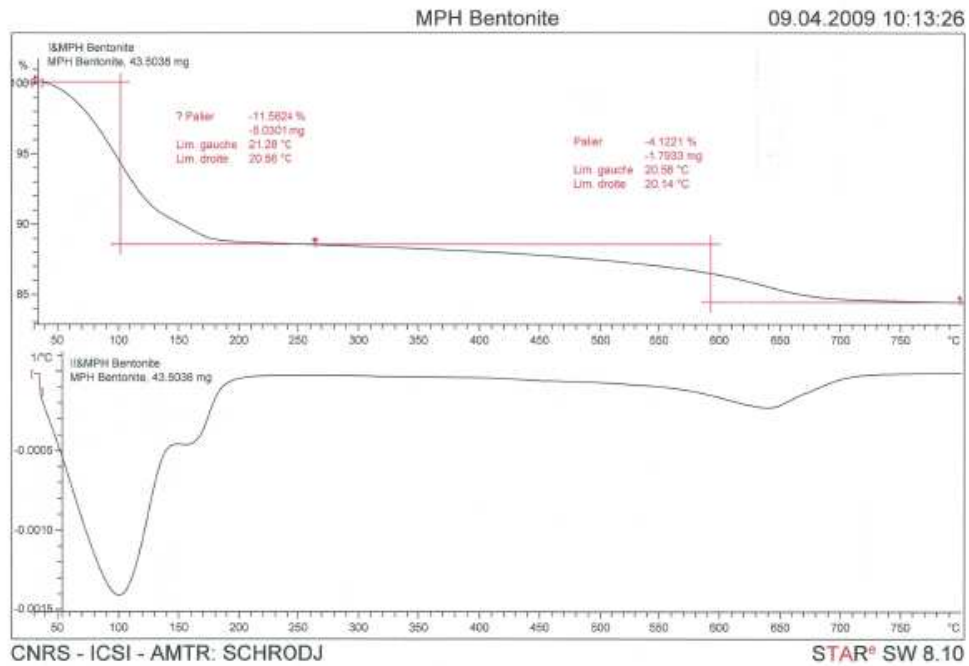


Figure 4.44: ATG B5

Pour le mélange CMC/bentonite lavé (fig.4.45), on constate la perte en eau d'environ 10%, un peu plus lente que dans le cas de la bentonite. Rien de particulier ne se produit autour de 270-280°C. La courbe est similaire à celle de la figure 4.48. Cela signifie que le polymère n'est pas "accroché" sur l'argile. Le même résultat a été obtenu avec un mélange 1% CMC/bentonite.

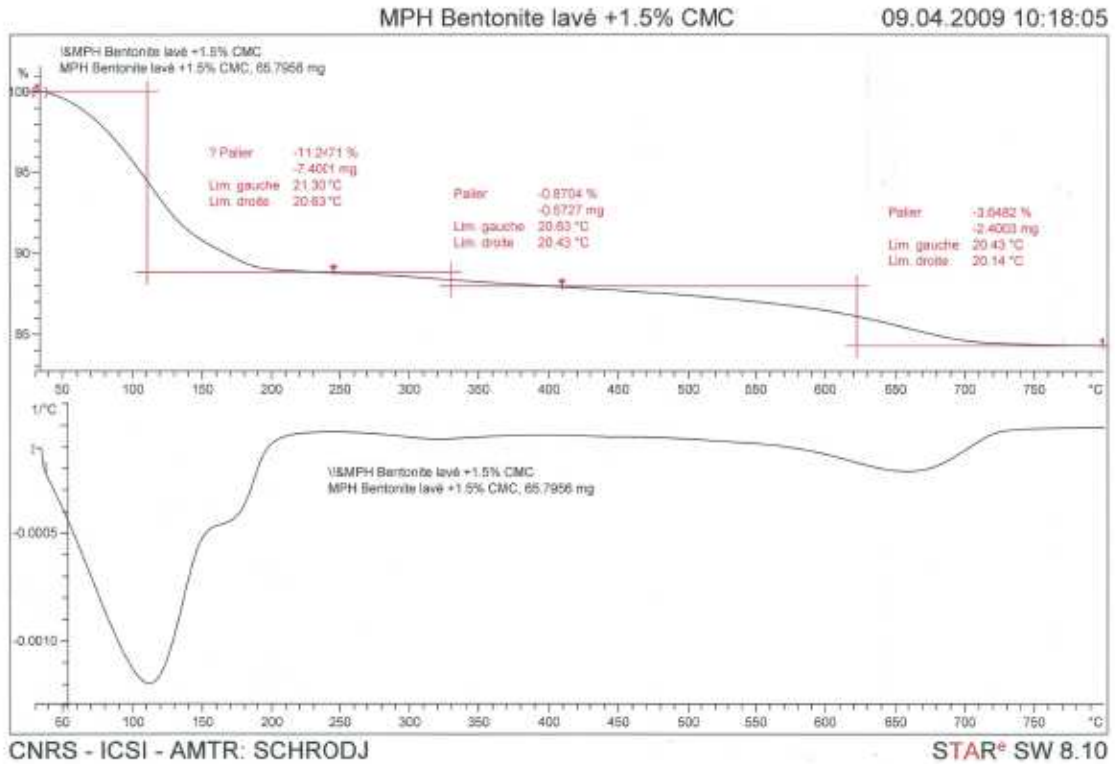


Figure 4.45: ATG CMCHVB5

7.3 Analyse DRX

La figure 4.46 présente les spectres obtenus à partir d'échantillons de B5 (a), CMC1HVB5 séchés (b) et CMC1HVB5 séché et lavé (c).

On constate que le premier pic du spectre de B5, caractéristique de la distance entre les feuillets se retrouve à la même position dans le spectre (c). De plus, les spectres (a) et (c) sont pratiquement superposables. Cela signifie:

- qu'il n'y a pas intercalation du polymère entre les feuillets d'argile,
- qu'après lavage, le polymère a été enlevé.

Les interactions polymère-argile ne résistent pas à un bon solvant du polymère.

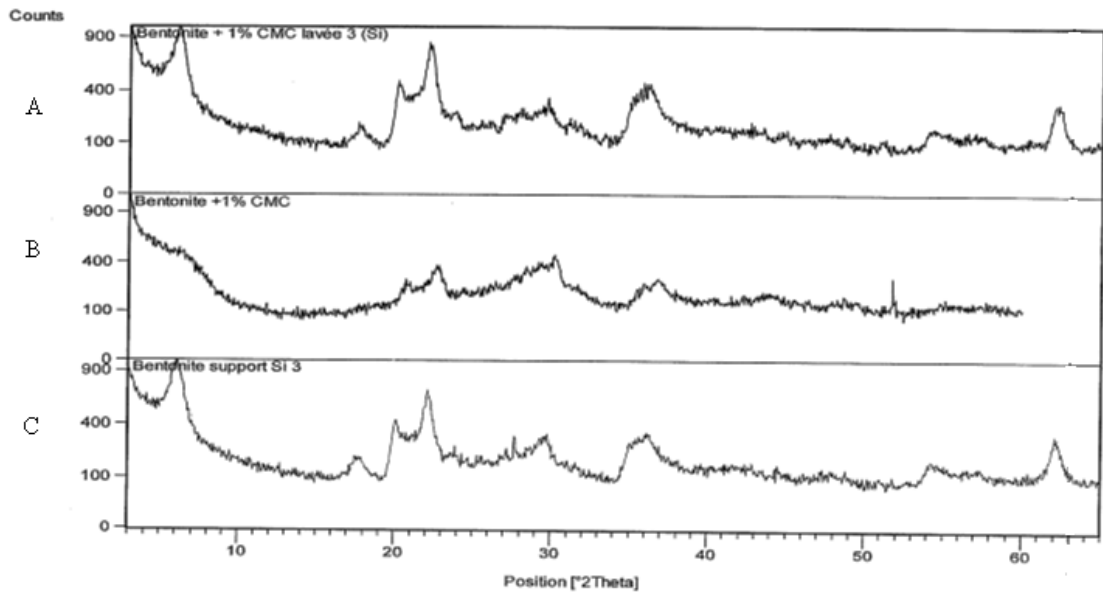


Figure 4.46: Courbes de DRX (B5, CMC1HVB5 et CMC1.5HVB5)

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'ajout de bentonite à des solutions aqueuses de CMC sur les propriétés rhéologiques. Le mode de préparation et de conditionnement des échantillons ainsi que les protocoles expérimentaux ont été soigneusement définis de manière à obtenir des résultats reproductibles.

Les fluides obtenus sont rhéofluidifiants et présentent un seuil d'écoulement (au moins dans certaines conditions). Le problème de la thixotropie n'a pas été abordé (car étudié dans des thèses antérieures, ref : Benchabane [4]).

Au cours du vieillissement, on constate une diminution de la viscosité jusqu'à ce qu'un état d'équilibre semble être atteint. Toutes les mesures rhéologiques sont ensuite réalisées à ce stade de vieillissement.

On peut remarquer que l'évolution de l'état de fluide est contraire à celle de la dispersion de bentonite dans l'eau pour laquelle la viscosité augmente au cours du vieillissement.

Les mesures en oscillation montrent que, en deçà d'une contrainte critique, le fluide a un comportement mécanique qui s'apparente à celui d'un gel élastique. Au-delà de cette contrainte, il se produit un écoulement. Ceci confirme les résultats en écoulement permanent: dans la zone de contrainte inférieure à la contrainte seuil, la contrainte est proportionnelle à la déformation. Au delà, il y a un écoulement.

La comparaison de la viscosité de cisaillement et de la viscosité complexe montre que la règle de Cox-Merz s'applique très bien pour la solution de polymère. Par contre, pour la dispersion, s'il y'a une très bonne coïncidence entre $\eta(\dot{\gamma})$ et $\eta'(\omega)$, $|\eta^*|$ est nettement supérieur à $\eta(\dot{\gamma})$. Ceci, déjà observé dans la littérature, peut être sous l'effet du cisaillement et à l'organisation des particules dans l'écoulement.

Les caractéristiques physico-chimiques ont apporté deux informations importantes. D'une part, il n'a y a pas intercalation du polymère entre les feuillets d'argile.

D'autre part, le polymère n'est pas "accroché" aux particules d'argile ou, au moins, les interactions polymère-argile ne résistent pas à un bon solvant du polymère.

A l'œil nu, les dispersions semblent parfaitement homogènes et présentent un aspect laiteux opaque. Cependant, les observations au microscope sous écoulement ont mis en évidence la présence d'agrégats de taille relativement importante dans le cas de CMCHVB5 (de l'ordre de 50 à 60 μm), contrairement à ce que l'on observe pour B5 pour laquelle seuls de très petits agrégats sont visibles.

Lorsqu'une rampe de contrainte est appliquée à l'échantillon, on voit clairement que l'écoulement ne se produit que lorsque la contrainte dépasse un certain seuil. Une analyse plus poussée des clichés serait nécessaire pour obtenir des informations pertinentes sur l'évolution de la taille des agrégats au cours de l'écoulement.

Nous pouvons conclure des résultats de ce chapitre, que la nature du gel formé par la bentonite dispersée dans des solutions de CMC, n'est pas la même que pour la bentonite dans l'eau.

En effet, il se produit dans ce dernier cas, une exfoliation au moins partielle de l'argile au cours du temps. Alors que, dans la solution de polymère, on est en présence d'agrégats qui pourront s'ouvrir sous l'effet du cisaillement, les chaînes macromoléculaires assurant des connexions entre particules.

La température et le pH étant deux paramètres susceptibles de modifier les interactions particule-polymère; leur influence sur les propriétés mécaniques de ces systèmes fera l'objet du chapitre suivant.

Références chapitre 4:

- [1] Bourbigot S., Devaux E., Flambard X., (2002). "*Flammability of polyamide-6/clay hybrid nanocomposite textiles*", Polymer Degradation & Stability, 75 397- 402.
- [2] Zhang J., Jiang D.D., Wilkie C.A., (2006). "*Fire properties of styrenic polymereclay nanocomposites based on an oligomerically-modified clay*", Polymer Degradation and Stability 91, 358-366.
- [3] Luckham P.F., Rossi S., (1999). "*The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*", Advances in Colloid and Interface Science 82,43-92;
- [4] Benchaabane A., Bekkour K., (2004). "*Etude de l'effet d'un polymère anionique sur le comportement rhéologique de suspensions de bentonite*", 39^{ème} Colloque annuel du Groupe Français de Rhéologie, Mulhouse : France.
- [5] Zhao J., Morgan A.B., Harris J.D., (2005). "*Rheological characterization of polystyrene–clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion*", Polymer 46, 8641–8660.
- [6] Wan T. Clifford M.J, Gao F., Bailey A.S., Gregory D.H., Somsunan R., (2005). "*Strain amplitude response and the microstructure of PA/clay nanocomposites*", Polymer, 46, 6429–6436
- [7] Schmidt G., Nakatni A.I., Han C.C., (2002). "*Rheology and flow-birefringence from viscoelastic polymer-clay solutions*", Rheologica Acta, 41, 45-54
- [8] Baghdadi H.A., Parrella J., Bhatia S.R., (2007). "*Long-term aging effects on the rheology of neat laponite and laponite-PEO dispersions*", Rheol. Acta, 47 349-357
- [9] Baghdadi H.A., Sardinha H. Bhatia S.R., (2005). "*Rheology and gelation kinetics in laponite dispersions containing poly (ethylene oxide)*", J. Polym. Sci. Part B, 43, 233-240
- [10] Benchaabane A., (2006). "*Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères*", thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg.
- [11] Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., and Gerard J.F., (2004). "*Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors*". Appl. Clay Sci., 25, 207– 219.
- [12] Cartalos U., Baylocq P. Lecourtier J. and Piau J.M., (1997). "*Caractérisation rhéologique et modélisation structurelle des systèmes argile-polymère, application aux fluides de forage*", Revue de l'institut français du pétrole, vol. 52, n° 3, mai-juin, 285-297.
- [13] Ben Azouz K., Dupuis D., and Bekkour K., (2010). "*Rheological characterizations of dispersions of clay particles in viscoelastic polymer solutions*", Applied Rheology. 20, 13041, 1-9.
- [14] Barnes H.A., (1999). "*The yield stress: a review or 'παντα ρει' : everything flows?*", Journal of non-Newtonian Fluid Mechanics 81, 133-178.
- [15] Loiseau A., Tassin J.T., (2006). "*Model nanocomposites based on laponite and*

poly(ethylene oxide) : Preparation and rheology" American Chemical Society 39, 9185-9191.

- [16] Ren J., Krishnamouti R., (2003). "*Non linear viscoelastic properties of layered-silicate-based intercalated nanocomposites*" American Chemical Society, 36, 4443-4451.
- [17] Ponche A., (2003). "*Suspensions de particules dans des solutions de polymère: Rhéométrie et observations microscopique*", Thèse de doctorat de l'Université de Haute Alsace, 136p.
- [18] Brunauer S., Emmett P.H. et Teller E., (1938). "*Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*" J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319.

Chapitre 5 :

Influence de la température et du pH sur les propriétés rhéologiques des différents systèmes

I. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC	156
1. Introduction	156
2. Ecoulement permanent	157
3. Essais de fluage-recouvrance	160
4. Mesures en oscillation	163
4.1 Balayage en contrainte	163
4.2 Balayage en fréquence	164
4.3 Balayage en température	165
5. Discussion	167
II. Influence du pH sur les propriétés rhéologiques des solutions de CMC et des dispersions de bentonite	169
1. Rhéologie des solutions aqueuses de Carboymethylcellulose (CMC HV)	169

1.1 pH et conductivité	169
1.2 Ecoulement permanent	171
1.3 Mesures en oscillation	173
1.4 Essais de fluage-recouvrance	175
1.5 Conclusion	176
2. Rhéologie des suspensions de bentonite	176
2.1 Préparation des échantillons	177
2.2 Ecoulement permanent	177
2.3 Mesures en oscillation	178
2.4 Essais de fluage-recouvrance	179
3. Rhéologie des mélanges CMCHVB5	180
3.1 Préparation des échantillons	180
3.2 Ecoulement permanent	181
3.3 Mesures en oscillation	183
Conclusion	184

I. Influence de la température sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC

1 Introduction

Dans cette partie, nous allons étudier l'effet de la température sur la rhéologie des dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de CMC.

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont observé "des propriétés inhabituelles" pour des nanocomposites d'argile avec des changements brusques de la viscosité ou des modules de cisaillement. Wang et al. [1] ont travaillé sur les systèmes d'argile organique (obtenu à partir de la montmorillonite pure)/polybutadiène. Les échantillons sont soumis à des balayages en modes chauffage et refroidissement. Ensuite on mesure la viscosité à différents gradients de vitesse. Au fur et à mesure qu'on augmente la température selon une certaine vitesse de cisaillement, on observe une première diminution de la viscosité suivie d'une grande augmentation et finalement une légère diminution.

Pour comprendre ce phénomène inhabituel, on peut considérer qu'il y'a une compétition entre plusieurs effets : les interactions entre polymère-argile qui sont sensibles au changement de la température, l'orientation induite par le cisaillement et l'agitation thermique.

Les changements irréversibles de la structure peuvent être attribués à l'exfoliation de l'argile tandis que les réversibles seraient dus, à l'orientation-désorientation de l'argile exfoliée.

J. Zhu et al. [2] ont étudié les gels argile organique/solution de polybutadiène. Les échantillons sont également soumis à des balayages en température en modes chauffage et refroidissement. Dans certains cas, on observe une température de transition comme mentionné plus haut et on remarque une augmentation drastique de la viscosité liée à une transition de structure passant d'un état intercalé à un état exfolié. Ces transitions irréversibles sont attribuées à la présence de fortes interactions polymère-particule.

Les propriétés élastiques des systèmes polymère peuvent être étudiées à partir des mesures en oscillation et des essais de fluage-recouvrance. Par exemple, les nanocomposites nanoargiles/poly(méthyl méthacrylate) ont été étudiés de cette manière. La compatibilité entre les particules d'argile et les matrices polymères dépendent largement de la température, et ceci influe sur leurs propriétés rhéologiques [3] On a observé une dépendance inversée des propriétés viscoélastiques en fonction de la température: G' est plus élevé à 220°C qu'à 200°C. Ceci est expliqué par une diminution de cette compatibilité entre argile/matrice polymère avec une transition d'un état intercalé-exfolié à un réseau tactoïde en 3D. Des transitions des propriétés rhéologiques ont été également rapportées avec d'autres systèmes tels que des dispersions de nanotubes de carbone [4]. La matrice est en fait une huile poly(α -oléfine) avec un dispersant (polyisobutylène succinimide PIBSI). La viscosité la plus élevée a été observée à une température relativement élevée. Ceci semble être lié à une diminution de l'efficacité du dispersant. Elle est accompagnée par des valeurs importantes des modules avec $G' > G''$. Ce qui indique une microstructure type gel, tandis qu'à basse température, les deux modules sont deux ordres de grandeurs plus faible et $G'' > G'$.

Récemment, l'effet de la température sur les propriétés mécaniques et sur le vieillissement a été discuté [5]. Les auteurs ont présenté différents matériaux: des suspensions de bentonite dans l'eau, des dispersions de TiO_2 dans l'eau et de la moutarde. Les expériences

ont prouvé que l'âge physique d'un système n'est pas identique à un instant donné et dépend de la température. Ce qui rend difficile la définition d'un état de référence. Dans cette partie, nous allons présenter différentes expériences rhéologiques indépendantes effectuées sur des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de (CMC) afin d'étudier l'influence de la température sur les propriétés mécaniques de ces systèmes.

2. Ecoulement permanent

Une fois que les dispersions sont à l'équilibre, on effectue des tests d'écoulement selon le protocole défini auparavant pour trois températures; 5°C, 20°C et 40°C. La figure 5.1 présente les rhéogrammes du système CMC0.5MVB5 en échelle logarithmique.

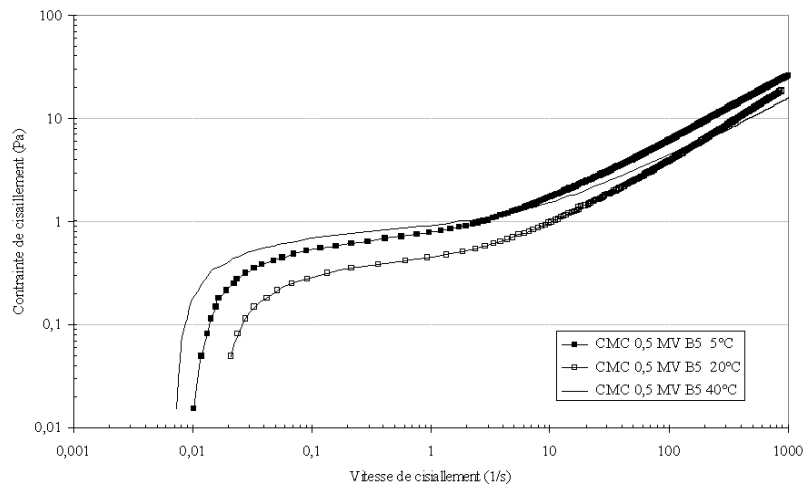


Figure 5.1: Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5MVB5

On observe une zone correspondant à la contrainte seuil, suivie d'un régime d'écoulement. Dans la zone d'écoulement, pour une contrainte donnée, le gradient de vitesse augmente quand la température augmente, ce qui correspond à une diminution de la viscosité. Ce n'est pas le cas dans la région où le gradient de vitesse à 40°C est inférieur à celui que l'on a à 5°C et à 20°C.

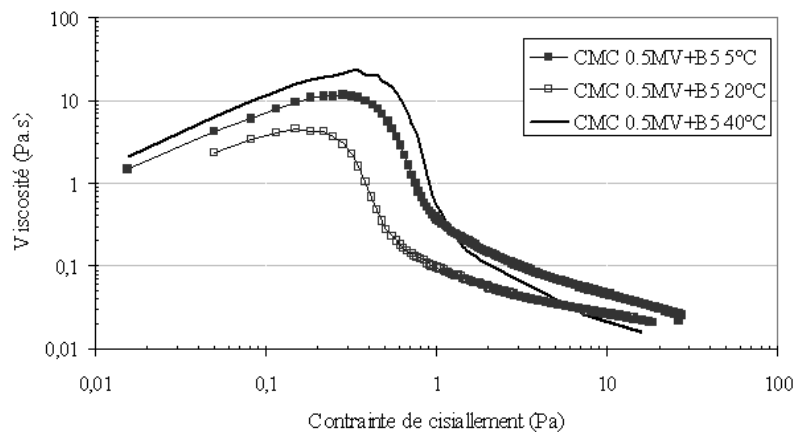


Figure 5.2: Viscosité en fonction de la contrainte de cisaillement à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC 0.5MVB5

La figure 5.2 présente le rapport $\tau/\dot{\gamma}$ en fonction de τ . Au dessous de la contrainte seuil, la pente de la courbe est approximativement égale à 1. Un calcul simple a montré que cela signifie que le comportement est élastique avec une proportionnalité entre la déformation et la contrainte de cisaillement. Le rapport $\tau/\dot{\gamma}$ est plus important à 40°C qu'à 5°C et à 20°C. Au-dessus de la contrainte seuil, la viscosité diminue au fur et à mesure que la température augmente. La déformation en fonction de la contrainte de cisaillement (fig. 5.3) confirme le résultat précédent: un comportement élastique à de faibles contraintes de cisaillement suivi d'un comportement visqueux à partir duquel la déformation augmente en fonction de la température, correspondant à une diminution de la viscosité.

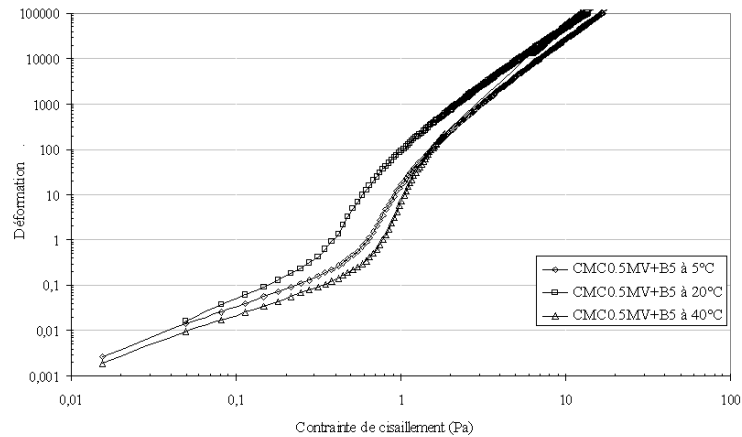


Figure 5.3: Déformation en fonction de la contrainte à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC 0.5MV B5

Quand on applique un balayage en température aux dispersions, dans la zone d'écoulement (contrainte de cisaillement appliquée égale à 10Pa, largement supérieure à la contrainte seuil), la viscosité suit une loi d'Arrhenius (fig. 5.4).

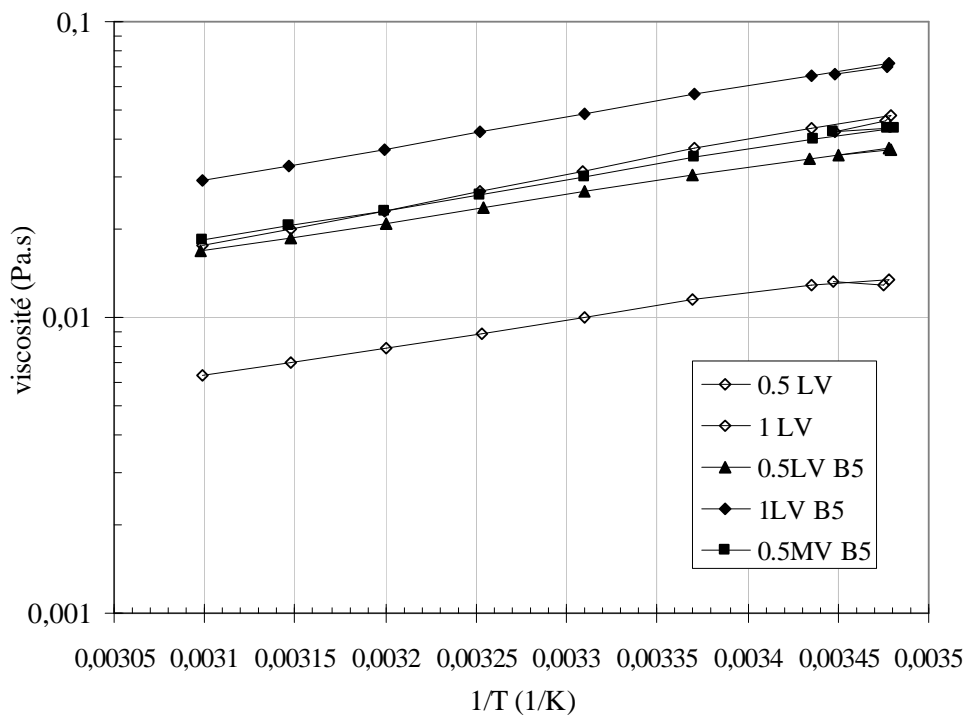


Figure 5.4: Courbes d'Arrhenius de la viscosité pour une contrainte de cisaillement supérieure à la contrainte seuil

Des comportements similaires sont obtenus pour les dispersions CMC0.5LVB5 et CMC1LVB5 (fig. 5.5.a).

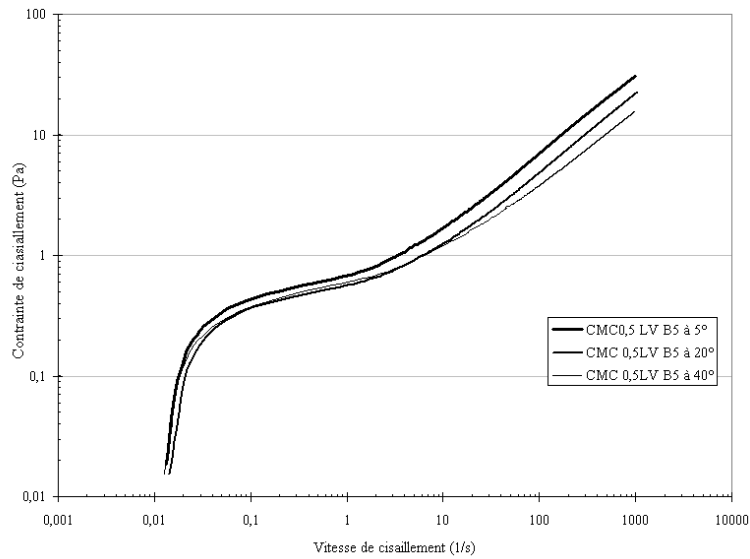


Figure 5.5- a: Contrainte de cisaillement en fonction de la vitesse de cisaillement à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC 0.5LV B5

Néanmoins, pour la dispersion CMC0.5HVB5, le comportement est très différent (fig. 5.5.b) : Pour $\dot{\gamma} < 0.008\text{s}^{-1}$ et $\tau < 0.08\text{Pa}$, il est impossible de distinguer les trois températures. Au-dessus de ces valeurs, à une contrainte de cisaillement donnée, la vitesse de cisaillement augmente avec la température ce qui signifie une augmentation de la "fluidité" de la dispersion.

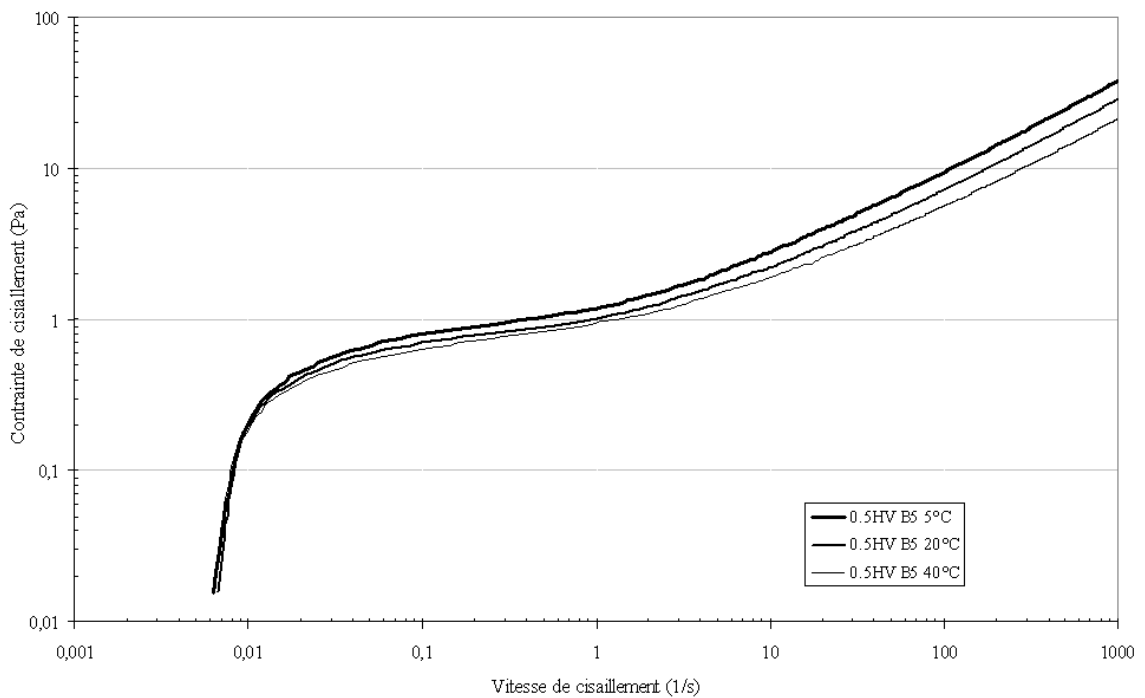


Figure 5.5 -b: Contrainte de cisaillement en fonction du gradient de vitesse à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC 0.5HV B5

3 Essais de fluage-recouvrance

Le protocole du test de fluage est identique à celui élaboré auparavant. La contrainte appliquée est 0.02Pa. Pour la solution de polymère, la complaisance J augmente avec la température (fig. 5.7). La représentation logarithmique de la complaisance J en fonction du temps, donnée sur la figure 5.6 pour CMC1LV, montre la présence d'un régime transitoire (pente 2) suivi d'un écoulement (pente 1).

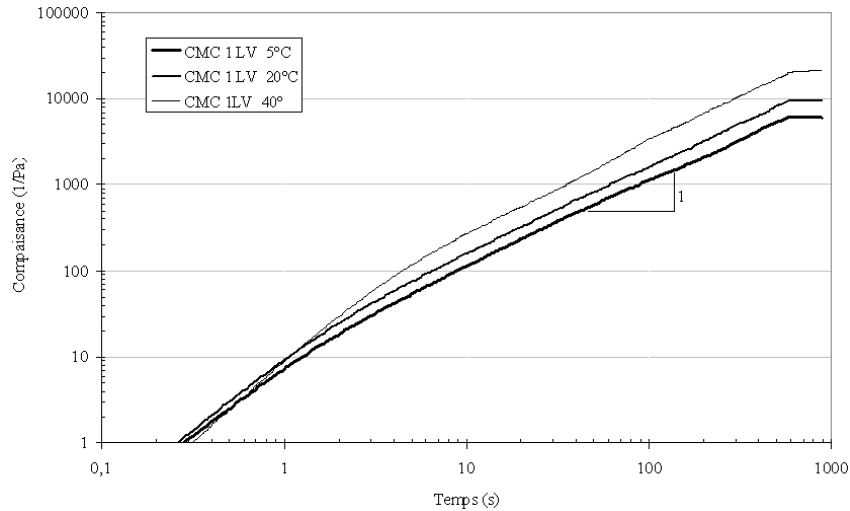


Figure 5.6: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC1LV

	5°C	20°C	40°C
CMC0.5LV	0.0284	0.0213	0.0152
CMC1LV	0.1041	0.0314	0.0671

Tableau 5.1: Viscosité (Pa.s) des solutions de CMC LV

Le tableau 5.1 montre la viscosité des solutions aqueuses de CMC0.5LV et CMC1LV, en fonction de la température. On remarque bien qu'elle diminue en passant de 5°C à 40°C. Le comportement des dispersions est très différent. Pour CMC1LVB5, par exemple, on observe que $J_{20^\circ} > J_{5^\circ} > J_{40^\circ}$ (fig. 5.7-b). Le résultat est analogue pour CMC0.5MVB5 (fig. 5.7-c) et pour CMC0.5LVB5 (fig. 5.7-a) mais avec des valeurs plus basses de complaisance.

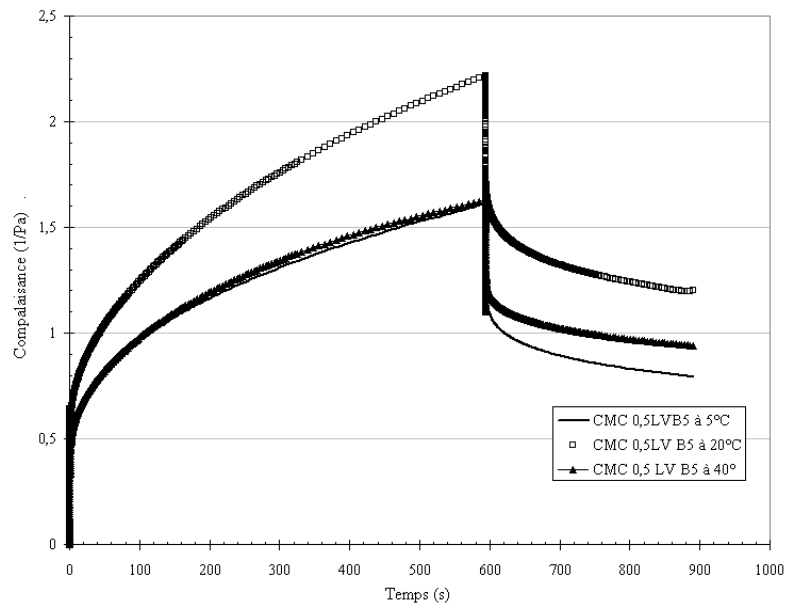


Figure 5.7-a: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5LVB5

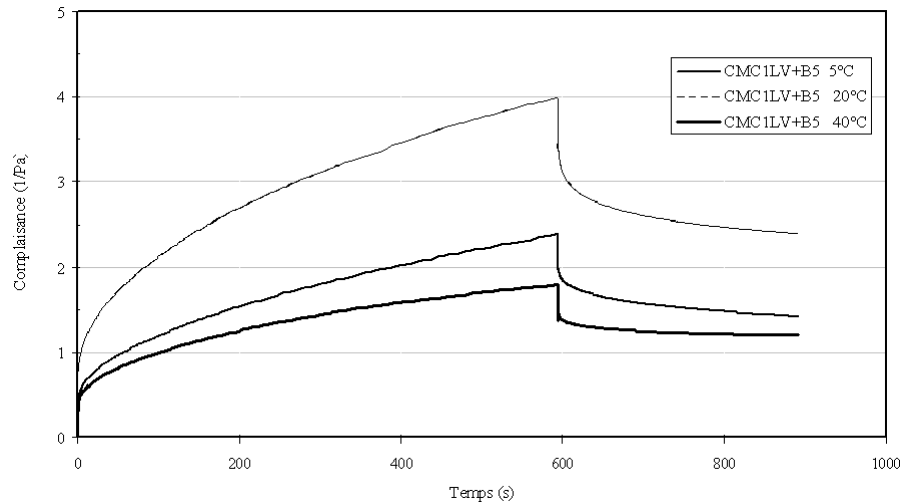


Figure 5.7-b: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC1LV+B5

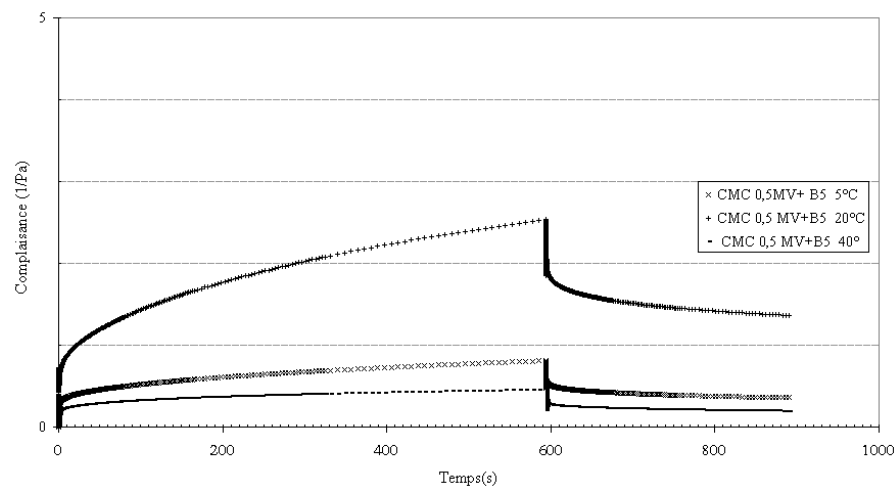


Figure 5.7-c: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5MV+B5

La figure 5.7-d montre un régime transitoire avec une pente initiale égale à 2, suivi d'oscillations amorties. Cet effet est dû à un couplage entre la réponse de l'instrument et l'élasticité [1][6][7][8].

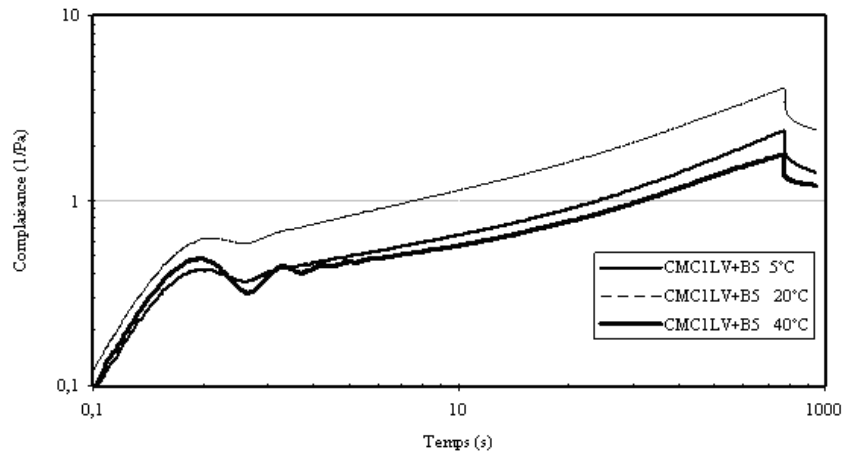


Figure 5.7 -d: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC1LV+B5, échelle log-log

Après le régime transitoire la pente n'est plus égale à 1. Le comportement semble devenir celui d'un solide élastique. Pour la dispersion de CMC0.5HVB5 (figures 5.8-a et 5.8-b), on ne remarque pas de grande différence entre les valeurs de la complaisance pour les trois températures. Cela est en bon accord avec les courbes d'écoulement puisqu'à une la contrainte 0.05Pa il est difficile de distinguer les courbes d'écoulement.

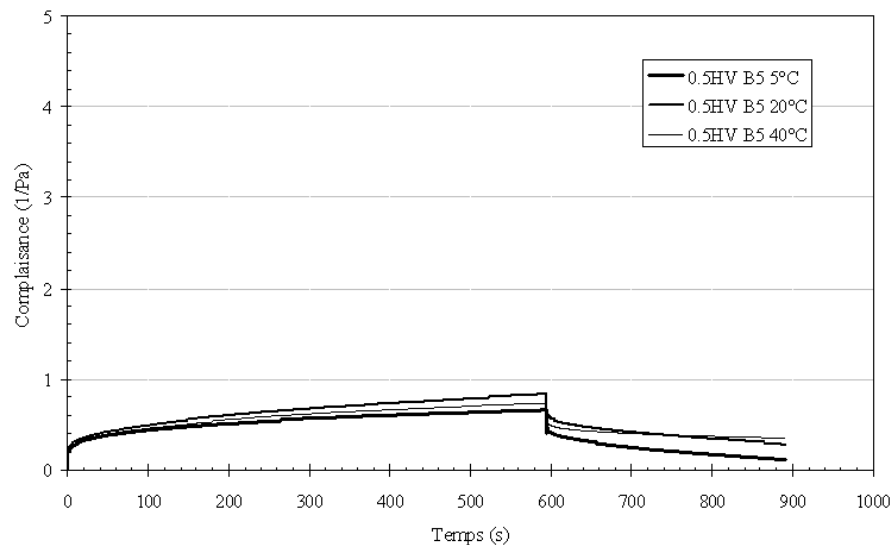


Figure 5.8 -a: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5HVB5

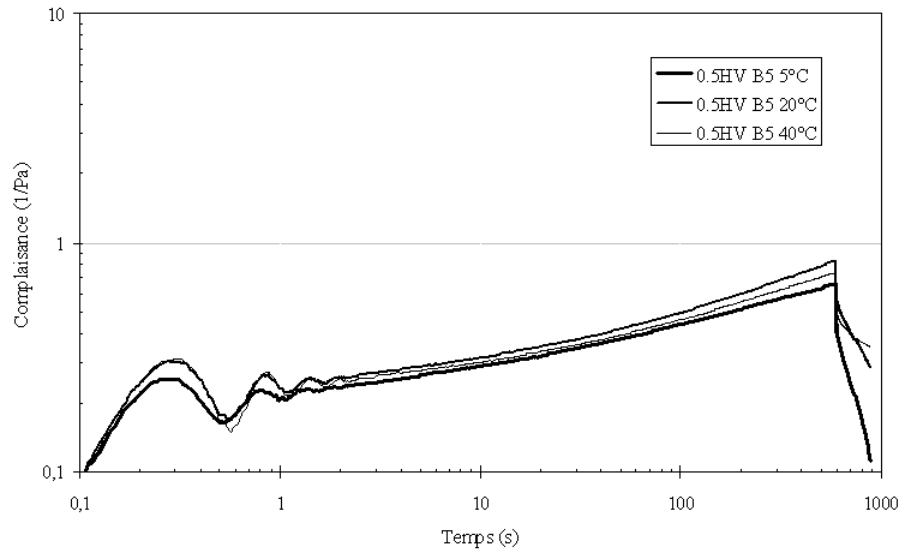


Figure 5.8 -b: Courbes de fluage-recouvrance à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5HVB5, Echelle log-log

4. Mesures en oscillation

4.1 Balayage en contrainte

Les mêmes échantillons sont étudiés à partir des tests de balayage en contrainte. La déformation et l'angle de perte δ sont portés en fonction de la contrainte de cisaillement (figure 5.9-a et 5.9-b). Nous avons effectué des balayages en contrainte, à fréquence fixée, sur les mêmes échantillons.

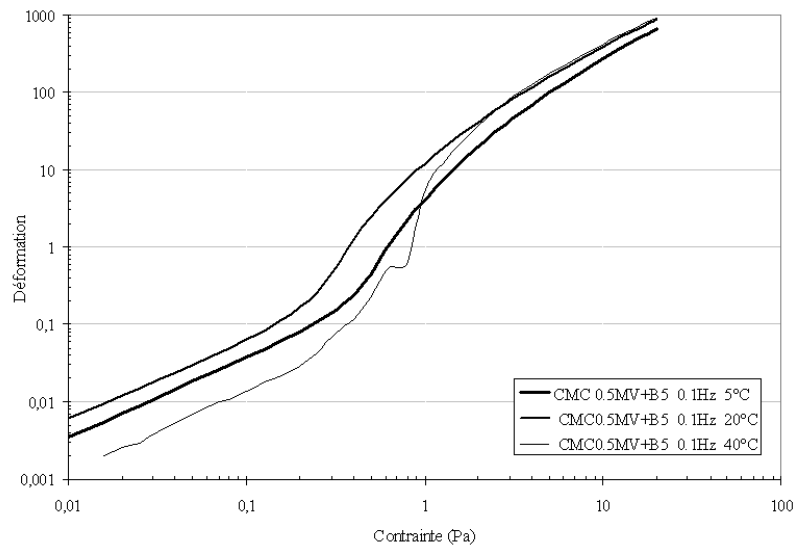


Figure 5.9 -a: Déformation en fonction de la contrainte à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5MVB5 (0.1Hz)

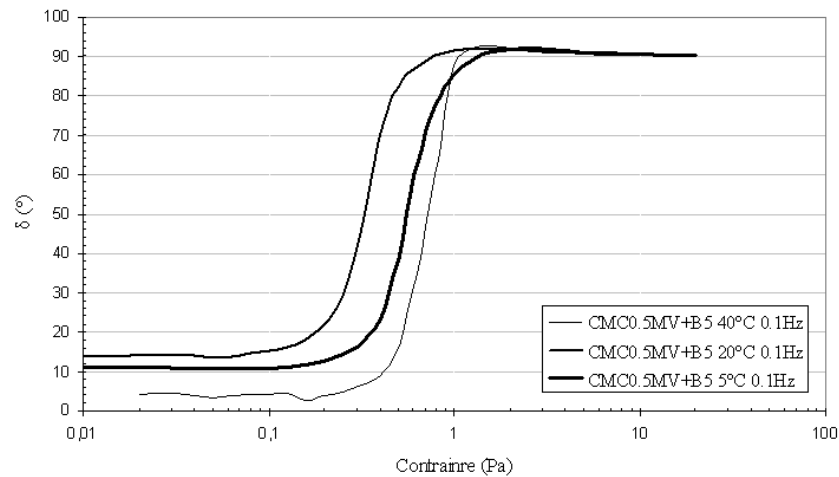


Figure 5.9-b: Angle de perte en fonction de la contrainte à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5MVB5 (0.1Hz)

Trois régimes sont facilement identifiés à partir des courbes:

- 1^{ère} zone: régime linéaire, il correspond à un comportement élastique avec une proportionnalité entre la déformation et la contrainte et un angle de perte proche de 0° ;
- 2^{ème} zone : correspond à une transition solide-liquide
- 3^{ème} zone: correspond à un comportement visqueux (angle de perte proche de 90°)

On remarque que, dans le domaine linéaire, à 40°C, la raideur du système est plus importante qu'aux températures 5° et 20°C. Tandis que dans la zone d'écoulement, la déformation augmente en fonction de la température, ce qui correspond à une diminution de la viscosité. Ainsi, la courbe 40°C "croise" les deux autres dans le cas des courbes d'écoulement. Des résultats similaires sont obtenus pour CMC1LVB5.

4.2 Balayage en fréquence

La figure 5.10, illustre les deux modules G' et le G'' en fonction de la pulsation. Pour les trois températures, le comportement est caractéristique d'un gel avec un quasi plateau pour G' et un minimum pour le G'' . $G' \propto \omega^a$ avec $a \approx 0.1$. Au minimum de G'' , le module de conservation G' est d'un ordre de grandeur plus grand que le module de perte G'' .

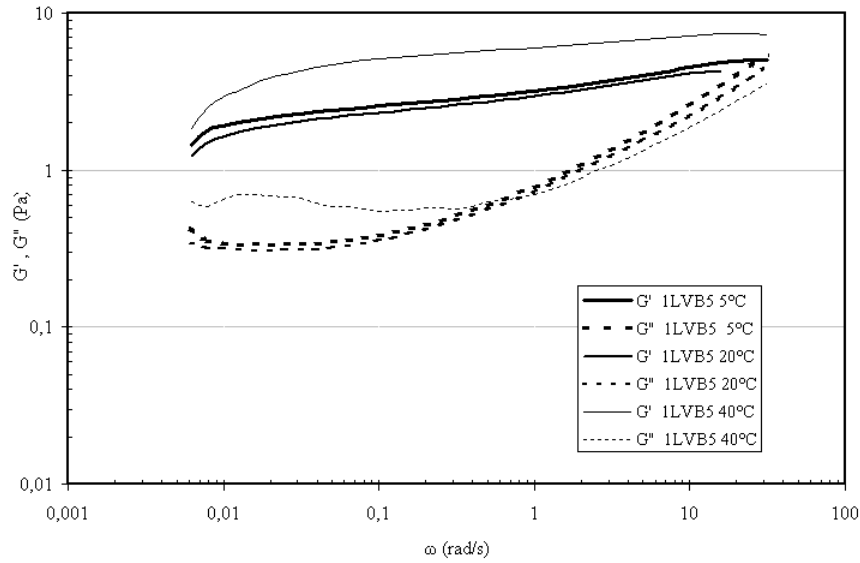


Figure 5.10: G' et G'' en fonction de la pulsation à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC1LVB5

Le module élastique G' diminue lorsque la température augmente de 5°C jusqu'à 20°C et augmente de manière importante entre 20°C et 40°C. Pour les dispersions CMC1LVB5, la courbe de G' à 40°C correspond à un système plus élastique. Le comportement de la dispersion CMC0.5HVB5 est différent (fig. 5.11). On ne remarque pas de différence pour G'' entre les trois températures. Ces observations sont en accord avec les résultats établis en fluage-recouvrance.

À hautes fréquences, le module de perte G'' diminue lorsque la température augmente. À basses fréquences, le comportement à 40°C est différent de celui de la dispersion CMC1LVB5 avec une reprise importante de G'' . Ce comportement apparaît également pour CMC0.5HVB5 bien qu'il soit moins marqué.

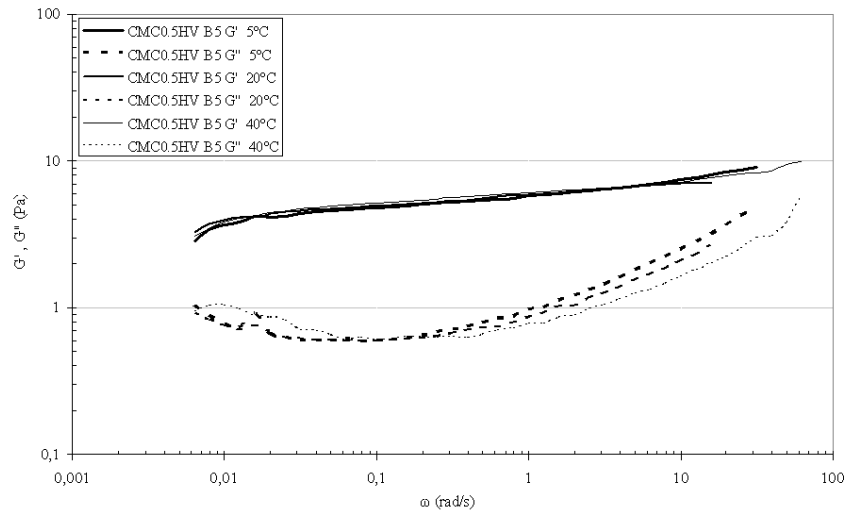


Figure 5.11: G' et G'' en fonction de la pulsation à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC0.5HVB5

4.3 Balayage en température

La figure 5.12 présente le balayage en température appliqué à la dispersion de CMC1LVB5, de 0°C à 50°C, dans le domaine linéaire ($\tau = 0.02\text{Pa}$). On trace les modules de conservation et de perte en fonction de $1/T$. À 10rad/s, G' et G'' diminuent au début lorsque T augmente, tout en suivant une loi d'Arrhenius. A environ 40°C, on remarque une transition

brusque avec une forte augmentation de G' indiquant un changement de la microstructure du fluide qui devient beaucoup plus élastique. La transition peut également être détectée à 1rad/s. À 0.1rad/s, les courbes, bien qu'elles soient irrégulières, montrent une augmentation progressive des deux modules.

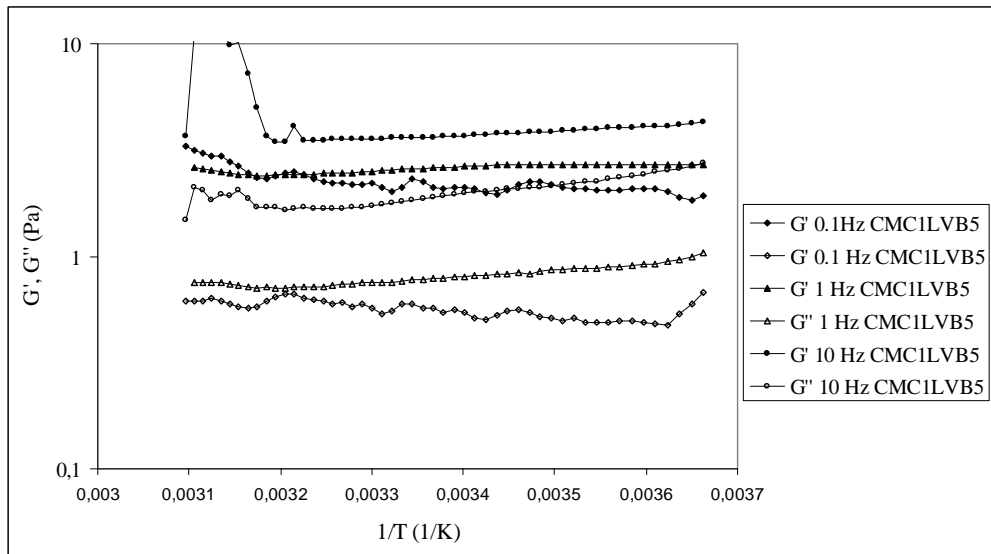


Figure 5.12: Balayage en température à 5°C, 20°C et 40°C, pour CMC1LVB5

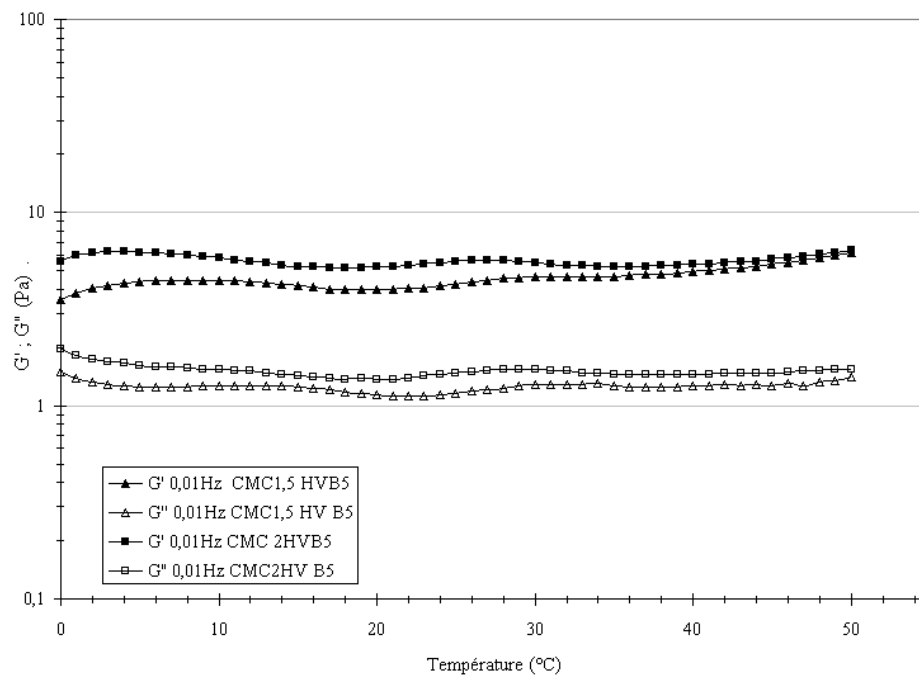


Figure 5.13: G' et G'' en fonction de la température, CMC1.5HVB5 et CMC2HVB5

G' et G'' sont presque constants en fonction de la température (fig. 5.13).

5. Discussion

Les propriétés rhéologiques des dispersions de bentonite dans des solutions aqueuses de CMC sont étudiées à partir de différentes expériences indépendantes en écoulement permanent et oscillatoire à différentes températures. Pour tous les échantillons, on a observé une transition solide-liquide et, au-delà d'une contrainte seuil, le matériau coule. La viscosité ou les modules correspondants diminuent lorsque la température augmente. Lorsque la contrainte est inférieure à la contrainte seuil, le comportement est plus compliqué avec des évolutions inhabituelles des grandeurs caractéristiques du matériau en fonction de la température.

En écoulement permanent, le rapport $\tau/\dot{\gamma}$ est plus important à 40°C qu'à 5°C et à 20°C pour les faibles masses molaires. Dans le cas de masses molaires élevées, on ne peut pas distinguer les courbes d'écoulement. D'ailleurs les essais de fluage-recouvrance confirment ces observations.

Dans les mesures en oscillation, la transition solide-liquide est également observée dans les tests de balayage en contrainte à basses fréquences. La même conclusion est obtenue pour 40°C avec une information complémentaire: le matériau est plus élastique à 40°C qu'à 5°C et à 20°C dans le domaine linéaire. Dans le domaine linéaire, le balayage en fréquence a montré un comportement de type gel. Le module élastique G' est plus élevé à 40°C qu'à 5°C et à 20°C dans le cas de CMC1LVB5 tandis que pour CMC1HVB5, G' semble être indépendant de la température.

Les comportements rhéologiques et, particulièrement, les comportements de type gel de nos systèmes dépendent de la compétition entre différents mécanismes : association-dissociation des agrégats des particules, pontage entre particules par de longues chaînes moléculaires, floculation de déplétion par les chaînes courtes.

Ces effets mènent à la formation de réseaux élastiques qui sont détruits quand la contrainte de cisaillement dépasse une certaine valeur critique. L'augmentation de la température produit une augmentation du mouvement brownien. La mobilité des chaînes macromoléculaires et des particules formant les agrégats devient plus importante. Pour les chaînes les plus courtes et lorsque la température est suffisamment élevée, il est possible de considérer que les macromolécules ne forment pas un obstacle pour l'ouverture des agrégats de particules. On constate la formation d'un nouveau réseau élastique par intercalation de polymère entre les particules d'argile et où les plus petites particules sont reliées entre elles par les chaînes polymères. Le nombre de jonctions du réseau augmente et G'' augmente (fig. 5.14). De plus, la diminution du module de perte (dissipation visqueuse) à haute fréquence semble être due à un effet prédominant de la mobilité macromoléculaire de chaînes. À de basses fréquences, l'augmentation de cette dissipation visqueuse à 40°C pourrait être attribuée aux mouvements des agrégats se dissociant.

Les résultats montrés sur la figure 5.12 semblent confirmer ces hypothèses. Le balayage en température à une fréquence donnée permet l'observation du système à différentes échelles de temps correspondant aux temps caractéristiques des réseaux. Lorsque le matériau est soumis à un balayage en température, à haute fréquence, le module diminue selon une loi d'Arrhenius tant que le comportement des chaînes macromoléculaires domine. L'augmentation brutale du module G' serait donc le résultat de la dissociation des agrégats. À basse fréquence, la dissipation visqueuse est due aux mouvements des agrégats ouverts (en partie) dissociés et des autres particules qui provoquent de nouveaux arrangements. Ce phénomène mène à l'augmentation globale des modules.

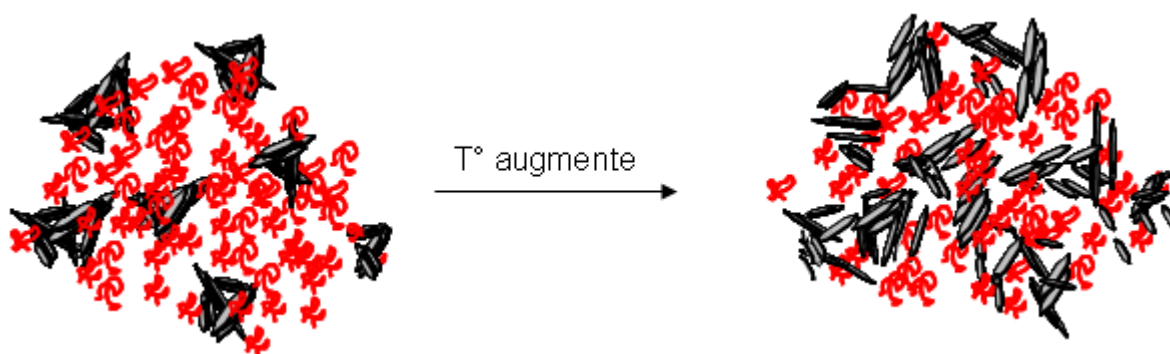


Figure 5.14 : Dissociation des agrégats d'argile et intercalation des chaînes de polymère

II. Influence du pH sur les propriétés rhéologiques des solutions de CMC et des dispersions de bentonite

1 Rhéologie des solutions aqueuses de Carboymethylcellulose (CMC HV)

1.1 pH et conductivité

La préparation des solutions de CMC HV a été réalisée en utilisant de l'eau déminéralisée chauffée à 50°C dont le pH est compris entre 6 et 7. On ajuste le pH à l'aide du carbonate de sodium (Na_2CO_3) ou du chlorure de sodium (NaCl) ou d'un mélange des deux, selon la valeur du pH que l'on veut obtenir. Le pH de la solution de CMC dépend de la concentration en sel qu'on ajoute graduellement. La relation entre le pH et la concentration en sel pour le CMC0.25HV est montrée dans le tableau 5.2. D'après ce tableau, le pH d'une solution de carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans la solution de CMC HV est basique même si la concentration en sel est très faible. Le pH d'une solution de chlorure de sodium (NaCl) dans la solution de CMC est toujours inférieur à 7.

Na_2CO_3 (%)	pH	NaCl (%)	pH
0	7.0	0.005	6.1
0.005	10.5	0.02	5.8
0.01	10.5	0.05	5.9
0.05	11.0	0.1	5.9
0.1	11.2	1	6.0
0.2	11.3	2	5.8
0.5	11.6	5	5.9
1	11.7	7	5.9
5	11.7	10	5.8
10	11.8	20	5.9

Tableau 5.2 : Relation entre le pH et les concentrations en sel (CMC0.25HV)

La relation entre la conductivité et la concentration en sel est montrée sur la figure 5.15. On peut observer que la conductivité de la solution de CMC0.25HV est proportionnelle à la concentration en NaCl correspondante.

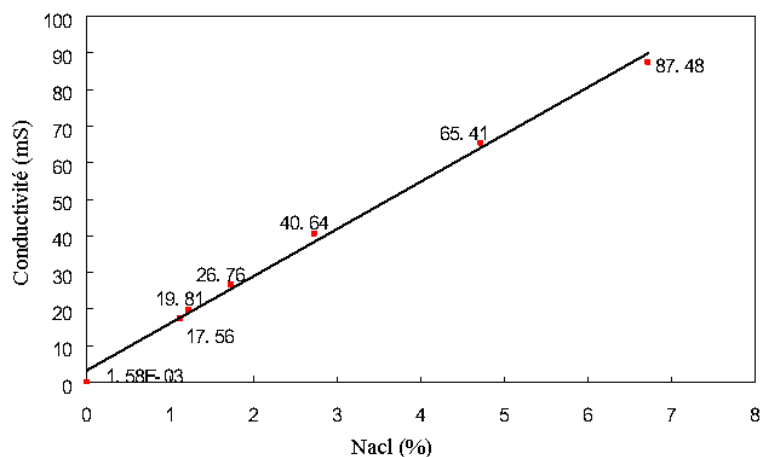


Figure 5.15 : Relation entre la conductivité et les concentrations en sel (CMC0.25HV)

1.1.1 Ajustement du pH

Le protocole expérimental établi pour ajuster le pH des solutions aqueuses de CMC HV, consiste en l'ajout du sel en poudre dans les solutions de polymère préalablement préparées. Afin d'atteindre la valeur de pH voulue, on ajoute du sel à la solution de CMC progressivement. La gamme de pH étudié varie entre 7 et 10. Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre (portable ECO). La conductivité est mesurée à l'aide d'un conductimètre (Cyberscan Series 600). Pour chaque concentration de CMC HV, les quantités de Na₂CO₃ et NaCl, la valeur du pH ainsi que la conductivité sont regroupées dans le tableau 5.3.

Concentration de CMC (%)	pH voulu	Na ₂ CO ₃ (%)	NaCl (%)	pH mesuré	Conductivité (mS)
0.25	7	0.0005	0.4	7.0	7.31
0.25	8	0.0005	0.6	8.0	10.16
0.25	9	0.001	1.9	9.0	31.41
0.25	10	0.0007	0.6	9.9	10.31
0.5	7	0	0	7.0	869.6 10 ⁻³
0.5	8	0.0003	0.25	8.0	5.894
0.5	9	0.0009	0.25	9.0	6.055
0.5	10	0.001	1.20	10.0	12.95
1	7	0	0	7.0	687.9 10 ⁻³
1	8	0.004	0.5	8.0	7.422
1	9	0.0005	0.1	8.9	2.311
1	10	0.0009	0.1	10.0	2.055
1.5	7	0	0.03	6.9	2.269
1.5	8	0.004	0.6	8.0	8.876
1.5	9	0	0	9.0	2.253
1.5	10	0	0.07	10.0	2.372

Tableau 5.3 : Valeurs du pH et de la conductivité CMCHV (concentrations 0.25 à 1.5%)

1.1.2 Variation du pH en fonction du temps

Avant chaque test rhéologique le pH de la solution aqueuse de CMC est ajusté, il peut varier légèrement en fonction du temps. Le tableau 5.4 montre l'évolution du pH de quatre solutions en fonction du temps. Il comporte trois solutions aqueuses de CMC HV (0.25%, 1.5% et 2%), et une solution de Na₂CO₃ dans l'eau déminéralisée. Plus la concentration en CMC HV est élevée, plus la diminution devient sensible. Pour la solution de carbonate de sodium, le pH ne varie presque pas.

CMC0.25HV		CMC1HV		CMC2HV		Na ₂ CO ₃	
pH	Temps (min)	pH	Temps (min)	pH	Temps (min)	pH	Temps (min)
10.9	0	10.9	0	11.6	0	10.9	0
10.9	104	10.8	104	11.5	70	10.9	104
10.9	191	10.7	181	11.5	1020	10.9	191
10.9	314	10.6	259	11.4	1400	10.9	314
10.8	1157	10.6	1286			10.9	1157
10.8	1385					10.9	1385

Tableau 5.4 : Evolution du pH en fonction du temps (CMCHV 0.25, 1 et 2%)

1.2 Ecoulement permanent

Le but de cette partie est d'étudier expérimentalement l'influence du pH et de la conductivité sur le comportement rhéologique des solutions aqueuses de CMCHV dans le cas de mesures en écoulement permanent.

Les protocoles expérimentaux sont définis dans le chapitre 2. Sur la figure 5.16, les courbes d'écoulement sont présentées pour deux solutions de CMCHV à différentes conductivités. Le tableau 5.5 récapitule, les pourcentages des différents composants.

CMC (%)	Eau (%)	Nacl (%)	Na2CO3 (%)	pH	Conductivité (Ms)
0.5	99.5	0.0009	0.25	9.0	6.05
0.5	99.5	0.002	7.5	9.0	15.80
0.25	99.75	1	0.1	10.9	17.50
0.25	99.75	1.12	0	6.5	17.56

Tableau 5.5 : Récapitulatif des compositions des solutions

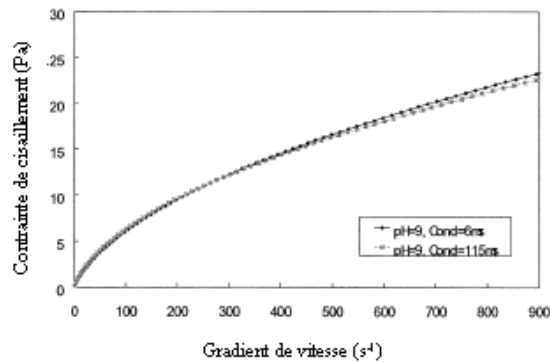


Figure 5.16 : Courbes d'écoulement des solutions CMC0.5HV à différentes conductivités.

Les différentes courbes d'écoulement pour des solutions de CMC0.25HV à différents pH de la figure 5.17 montrent que : les propriétés rhéologiques des solutions aqueuses de CMC dépendent du pH. La conductivité n'influence presque pas ces propriétés.

La solution de CMC présente un comportement rhéofluidifiant. La viscosité diminue lorsque le pH augmente. A partir de pH 9, les courbes d'écoulement se superposent et la viscosité se stabilise.

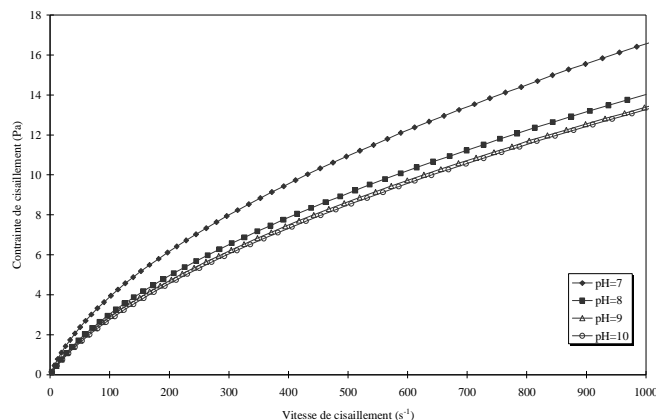


Figure 5.17 : Rhéogrammes des solutions de CMC 0.25 HV pour différents pH (7-10)

Le comportement rhéologique est analogue pour les autres concentrations en CMC (0.25-2.5%). Plus la concentration en polymère augmente, et plus la sensibilité à la variation du pH diminue. A partir de CMCHV1.5, on remarque que les courbes d'écoulement sont superposées (fig. 5.18). On peut conclure qu'à partir de cette concentration critique, la variation du pH n'influence plus les propriétés rhéologiques des solutions CMC HV.

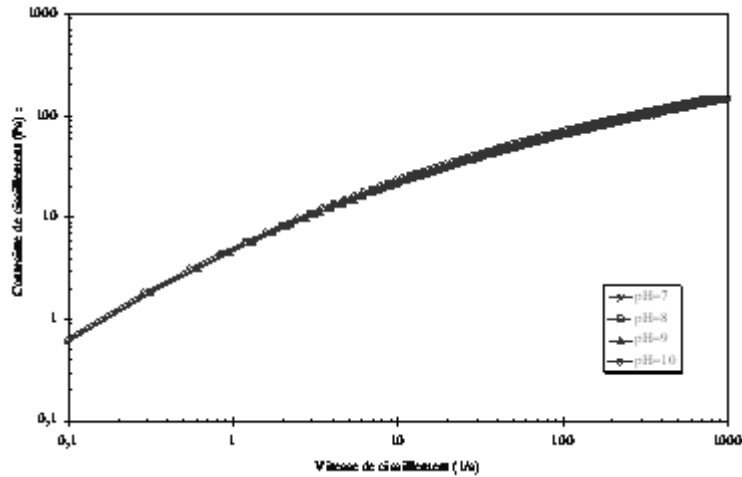


Figure 5.18: Courbes d'écoulement des solutions CMCHV1.5 à différents pH

1.2.1 Modélisation du comportement rhéologique: modèle de Cross

Le comportement rhéologique de la solution de CMC HV peut être décrit par le modèle de Cross simplifié. La figure 5.19 présente l'ajustement des données expérimentales à l'aide du modèle de Cross pour les solutions de CMC0.25HV. Le tableau 5.6 regroupe les constantes du modèle de Cross pour toutes les solutions de CMC.

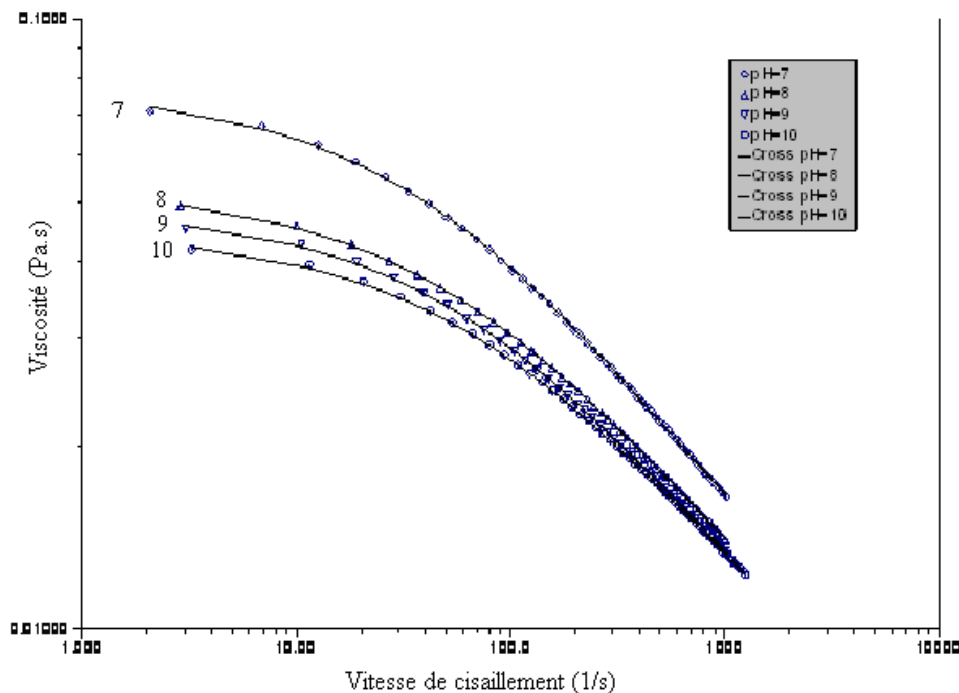


Figure 5.19 : Courbes de viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement CMC0.25HV (Données corrélées par le modèle de Cross), pour différents pH.

pH CMC 0.25 (%)	λ (s)	m	η_0 (Pa.s)	pH CMC 0.5 (%)	λ (s)	m	η_0 (Pa.s)
7	0.01206	0.6804	0.07744	7	0.03095	0.6394	0.2741
8	8.359E-3	0.6622	0.05349	8	0.01966	0.6566	0.1818
9	7.717E-3	0.6894	0.04906	9	9.203E-3	0.6887	0.1004
10	6.551E-3	0.6804	0.04508	10	9.109E-3	0.6917	0.09779

pH CMC (1%)	λ (s)	m	η_0 (Pa.s)	pH CMC 1,5 (%)	λ (s)	m	η_0 (Pa.s)
7	0.1382	0.6475	2.017	7	0.4531	0.6718	9.667
8	0.1376	0.6466	1.868	8	0.4444	0.6727	9.542
9	0.0954	0.6453	1.357	9	0.4429	0.6720	9.616
10	0.0947	0.6405	1.347	10	0.4404	0.6701	9.493

Tableau 5.6 : Constantes du modèle de Cross pour les solutions de CMC HV à différents pH (concentrations 0.25-1.5%)

Ces résultats montrent clairement que la réponse rhéologique est sensible au changement de pH. Ceci est sans doute lié aux modifications de conformation des chaînes macromoléculaires en présence du sel. A partir de pH = 9, la viscosité ne change pas beaucoup.

1.3 Mesures en oscillation

Le comportement viscoélastique des solutions a été étudié en oscillations, en effectuant un balayage en contrainte à fréquence fixée et un balayage en fréquences dans la zone linéaire.

1.3.1 Balayage en contrainte

Cette étude consiste à définir la zone linéaire. Le protocole expérimental est défini au chapitre 2. La fréquence a été fixée à 0.1Hz.

On observe sur la figure 5.20 la variation des modules G' et G'' en fonction de la contrainte pour CMC0.5HV. Le module visqueux est prédominant quelque soit le pH. Quand le pH augmente de 7 à 9, le module de conservation et de perte diminuent. A partir de pH 9, les deux modules ne varient pas. La figure 5.21 présente également G' et G'' en fonction de la contrainte pour CMC1.5HV pour différents pH (7 à 10). Pour les solutions de CMC HV à concentration élevée, les modules de conservation et de perte deviennent moins sensibles au pH. Ceci confirme les observations faites en écoulement permanent. Plus la concentration en CMC augmente et plus cette sensibilité au pH diminue (concentration en CMC étudiées de 0.1% à 1%), jusqu'à une concentration critique de CMC, correspondant à 1.5%, à partir de laquelle tous les modules se confondent et deviennent indépendants du pH.

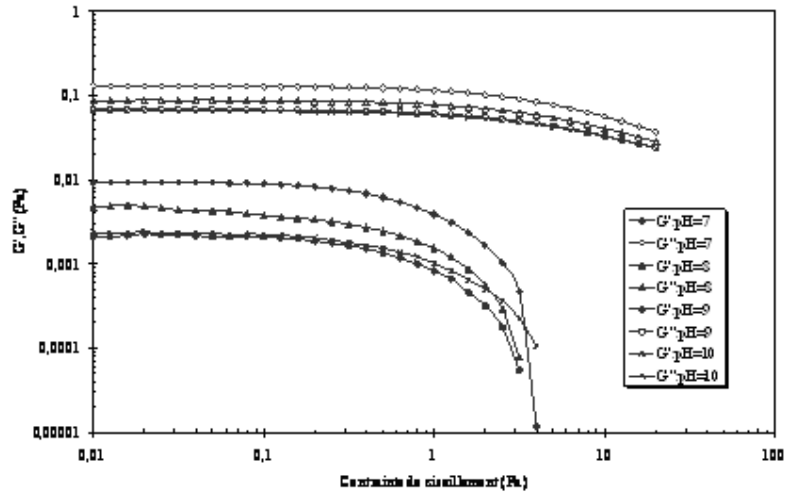


Figure 5.20 : Module de conservation et de perte en fonction de la contrainte pour CMC 0.5 HV, à différents pH 0.1Hz

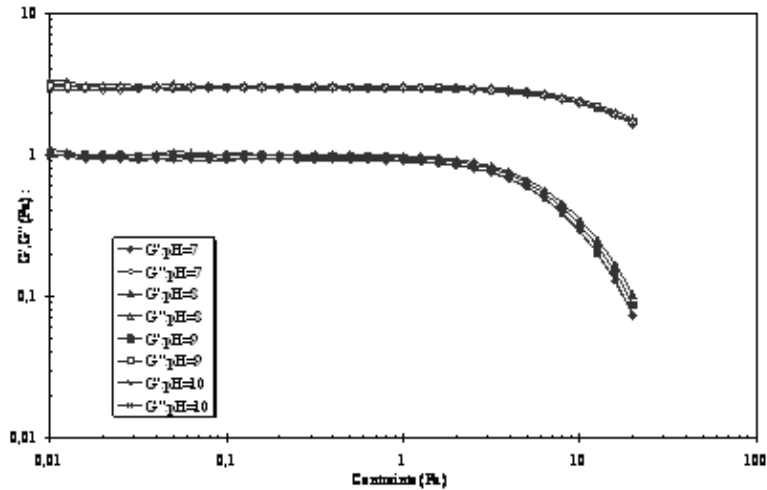


Figure 5.21 : Module de conservation et de perte, en fonction de la contrainte; solution de CMC 1.5 HV, pour différents pH, à 0.1Hz

1.3.2 Balayage en fréquence dans le domaine linéaire

Pour les essais en oscillation, la contrainte appliquée a été fixée à 0.02Pa. Le protocole expérimental est défini dans le chapitre 2. Les modules de conservation et de perte, en fonction de la pulsation, pour CMC1.5HV, sont portés dans la figure 5.22. Pour les faibles concentrations en CMC, il est difficile d'obtenir de bons résultats pour G' . De plus, G'' est proportionnel à ω . Ceci montre bien le caractère visqueux de la solution aqueuse de CMC. Pour les concentrations élevées, les modules de conservation et de perte ne sont pas très sensibles au pH, comme montré précédemment.

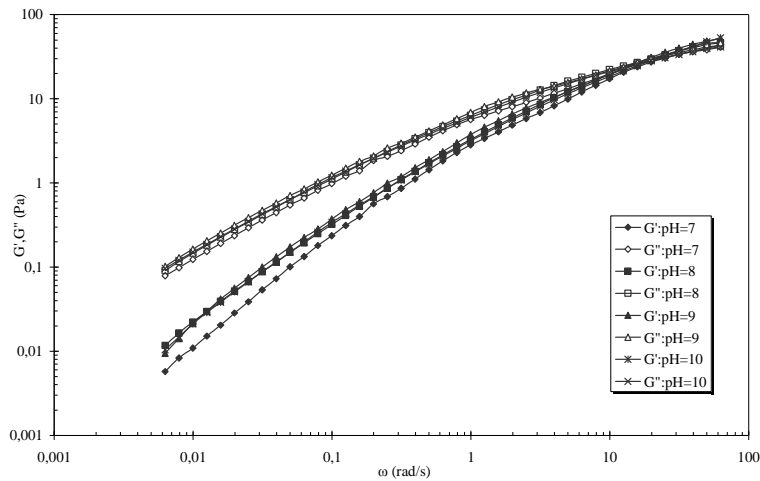


Figure 5.22: Modules de conservation et de perte, en fonction de la pulsation, CMC1.5HV à différents pH

1.4 Essais de fluage-recouvrance

Ces essais ont été réalisés en appliquant une contrainte constante $\tau=0.05\text{Pa}$ (pendant une période de 600s. À $t=600$, la contrainte est ramenée instantanément à zéro et on mesure la recouvrance pendant une période de 300s. La figure 5.23 présente les courbes de fluage et de recouvrance des solutions de CMC0.5HV. On remarque que les solutions à faibles concentrations en CMC sont principalement visqueuses. Dans le régime d'écoulement permanent newtonien, la pente égale à $\frac{1}{\eta_0}$. A la contrainte appliquée donnée, plus la complaisance est élevée, plus le matériel peut être déformé facilement. D'après la figure, la complaisance augmente lorsque le pH augmente, la variation de la complaisance n'est pas très sensible lorsque le pH varie entre 9 et 10. Cela est en parfait accord avec les résultats des courbes d'écoulement.

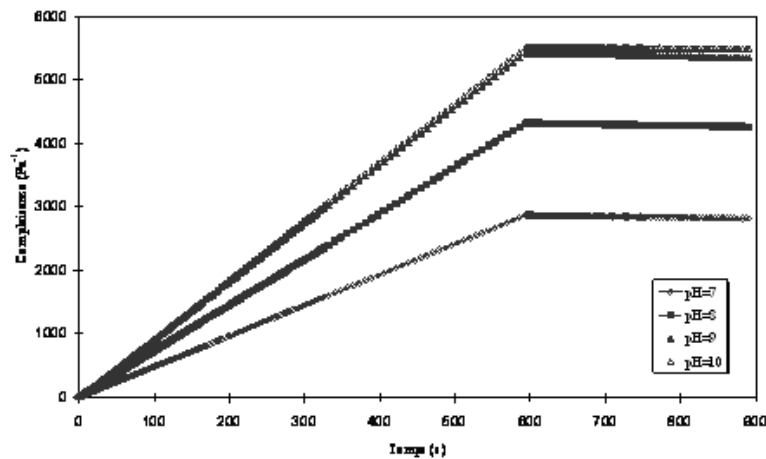


Figure 5.23 : Courbes de fluage - recouvrance des solutions de CMC0.5HV, à différents pH

Les comportements des solutions de CMCHV0.25, 1 et 1.5 sont similaires (fig. 5.24). Avec l'augmentation de la concentration, La variation de complaisance devient moins sensible au pH.

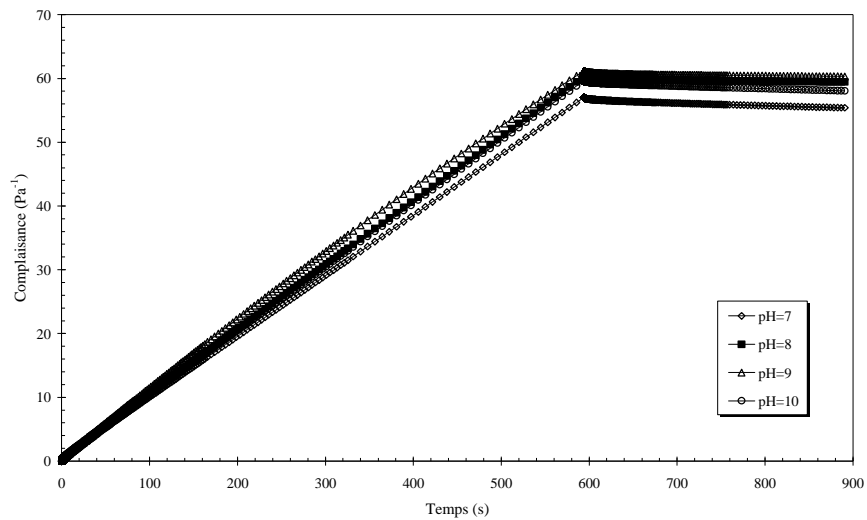


Figure 5.24 : Courbes de fluage - recouvrance des solutions de CMC1.5HV, à différents pH

	7	8	9	10
0.25	0.02	0.01	0.01	0.01
0.5	0.22	0.15	0.12	0.1
1	1.62	1.57	1.35	1.5
1.5	10.40	9.82	9.40	9.8

Tableau 5.7 : Valeurs de la viscosité des solutions de CMC HV en fonction du pH

1.5 Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'influence du pH sur le comportement rhéologique des solutions de CMCHV. La solution de CMCHV présente un comportement rhéofluidifiant quelle que soit la valeur du pH. La viscosité des solutions de CMC diminue lorsque le pH augmente. Elle devient stable à partir de pH 9. Pour modéliser le comportement rhéologique des solutions de CMC, nous avons utilisé le modèle de Cross.

Par des essais dynamiques et de fluage, nous avons pu mettre en évidence le comportement viscoélastique des solutions de CMCHV. Quand le pH augmente entre 7 et 9, les modules de conservation et de perte diminuent à une fréquence fixée et la complaisance augmente. Le comportement rhéologique n'est pas très sensible au pH, lorsque le pH varie entre 9 et 10, cela est en parfait accord avec les résultats des courbes d'écoulement.

2. Rhéologie des suspensions de bentonite

Cette partie consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des suspensions de bentonite B5 à différents pH. Les valeurs du pH pour les suspensions étudiées varient entre 10 et 11. Le but est de comprendre l'influence du pH, sur les propriétés rhéologiques des suspensions de bentonite dans l'eau.

2.1 Préparation des échantillons

Le protocole de préparation des échantillons a un grand effet sur l'état final de la suspension et par conséquent, sur son comportement rhéologique, on a adopté deux protocoles de préparation afin de travailler sur des suspensions ayant la même histoire mécanique.

- Protocole 1: 24 heures d'agitation continue puis une heure quotidienne durant 10 jours. Ensuite, on ajoute 0.1 g de Na_2CO_3 . Le pH de la suspension est égal à 11. Elle sera appelée: *B5 (1)*. La température de la suspension étudiée est fixée à 20°C.
- Protocole 2: A la quantité d'eau déminéralisée préfixée, on ajoute 0.1g de Na_2CO_3 et 5 g de poudre de bentonite. Après l'étude de vieillissement, le pH de la suspension est égal à 11.5. Elle sera appelée par la suite : *B5 (2)*.

Le carbonate de sodium (Na_2CO_3) se dissout dans l'eau; après le vieillissement, les particules de sel sont invisibles à l'œil nu. Cependant, lorsqu'on ajoute du chlorure de sodium (NaCl), les particules de bentonite sédimentent rapidement, on observe un phénomène démixtion. Deux phases de compositions différentes se forment : eau + bentonite. Pour éviter ce phénomène, on n'emploie plus le chlorure de sodium.

La valeur du pH pour la suspension de bentonite sans sel égale à 9.8. Elle sera appelée par la suite de ce chapitre : *B5 (0)*. Les valeurs de pH pour les suspensions de bentonite dans l'eau est > 7 .

2.2 Ecoulement permanent

La figure 5.25 montre les courbes d'écoulement des suspensions de bentonite à différents pH, On peut observer que la viscosité diminue lorsque le pH augmente. Son comportement rhéologique peut être corrélé en utilisant la loi de Herschel-Bulkley. Les courbes de modélisation sont présentées sur la même figure et les paramètres sont indiqués dans le tableau 5.8.

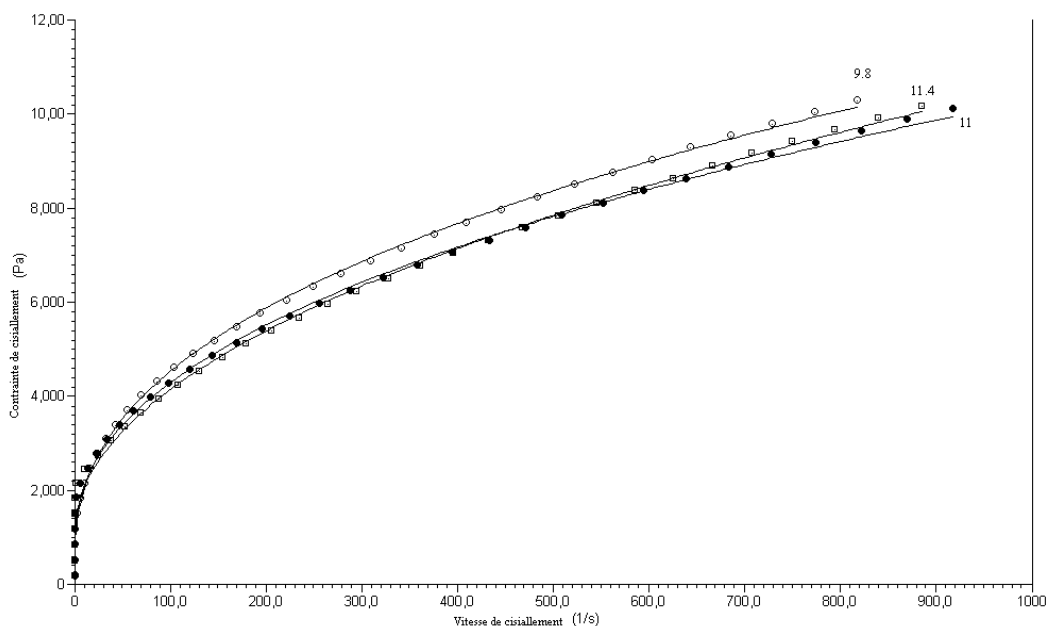


Figure 5.25: Rhéogrammes pour les suspensions de bentonite (Données corrélées par le modèle de Herschel-Bulkley)

Suspension	pH	τ_c (Pa)	η (Pa.s)	n
B5 (0)	9.8	0.5109	0.5932	0.4158
B5 (1)	11.0	0.8876	0.4472	0.4411
B5 (2)	11.4	1.088	0.3169	0.4927

Tableau 5.8 : Constantes du modèle Herschel-Bulkley pour les suspensions de bentonite à différents pH

2.3 Mesures en oscillation

2.3.1 Balayage en contrainte

La figure 5.26 montre les modules de conservation et de perte G' et G'' en fonction de la contrainte pour les suspensions de bentonite à différents pH. La fréquence a été fixée à 0.1Hz. On remarque que le module de perte G'' est inférieur au module de conservation G' . Avec l'ajout du sel, G' augmente, alors que G'' diminue légèrement. Ceci indique une structure de gel élastique. En présence de sel, la rupture des jonctions du réseau élastique intervient pour des contraintes plus grandes ($\approx 1.5Pa$ sans sel et $\approx 4Pa$ avec sel). La figure montre également que le mode d'ajout de sel a une influence sur les propriétés mécaniques du matériau.

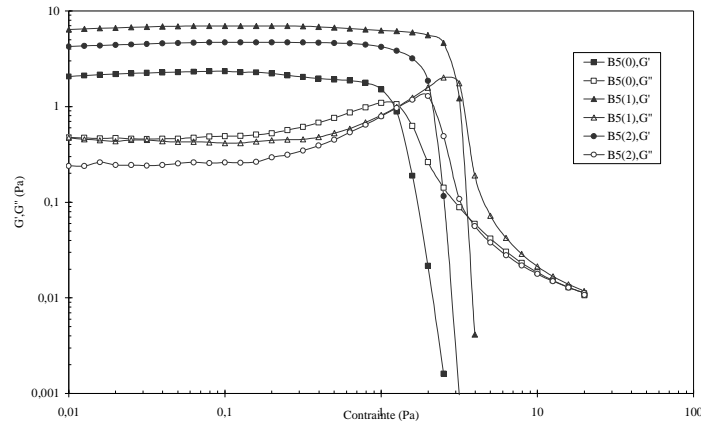


Figure 5.26 : Modules de conservation et de perte de B 5, en fonction de la contrainte à différents pH

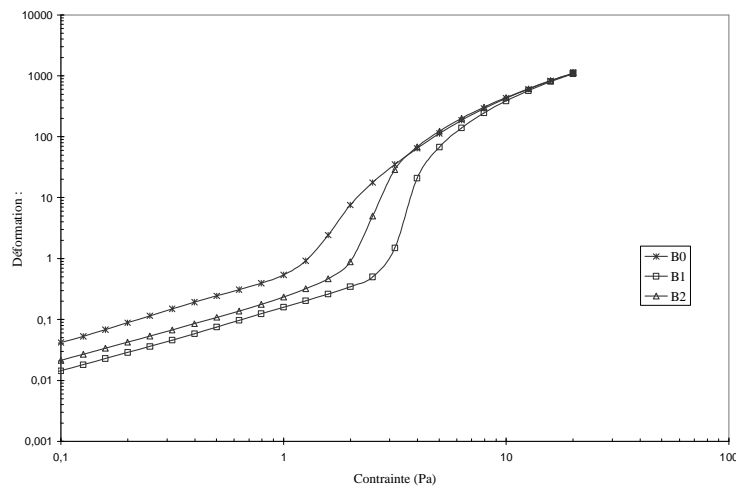


Figure 5.27: Déformation en fonction de la contrainte pour B5 à différents pH

La zone linéaire, correspond à un comportement élastique à faibles contraintes (fig. 5.27). Comme indiqué précédemment, la transition "solide-liquide" intervient à des contraintes plus faibles en l'absence du sel.

2.3.2 Balayage en fréquence

La figure 5.28 présente les modules de conservation et de perte de B5 à différents pH. La contrainte appliquée est fixée à 0.02Pa. Le protocole expérimental est identique à celui adopté pour les solutions de CMC. On remarque que G'' est inférieur G' sur toute la gamme de fréquences. On observe également un plateau de G' et un minimum de G'' . Quand la fréquence augmente, l'élasticité de la suspension de module prédomine. L'ajout du sel provoque une augmentation des modules G' et G'' . Ici aussi, la figure met en évidence l'influence du mode d'ajout de sel. La variation du module G' n'est pas monotone lorsque le pH augmente.

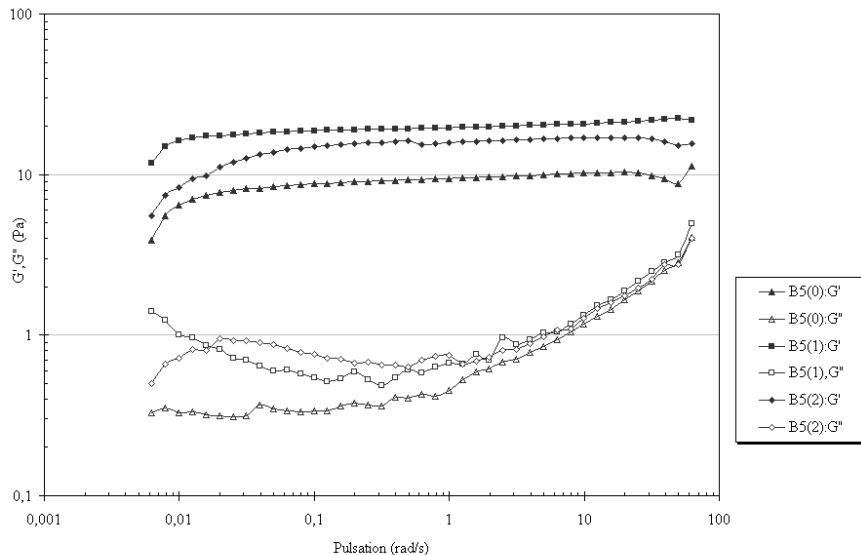
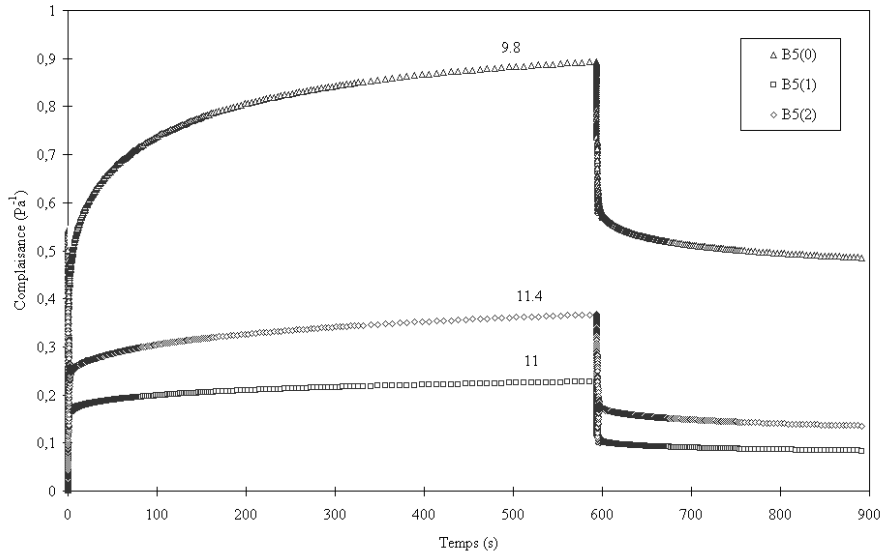


Figure 5.28: Modules de conservation et de perte de B5 à différents pH

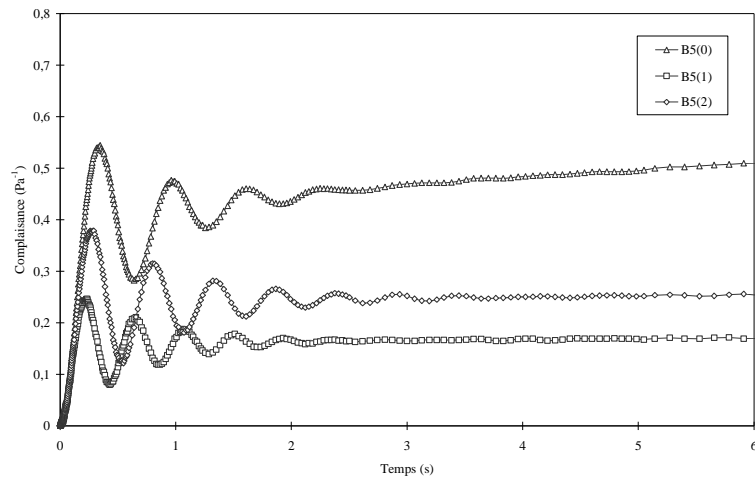
2.4 Essais de fluage-recouvrance

La figure 5.29 (b) montre les courbes de fluage-recouvrance ($\tau = 0.05\text{Pa}$) des suspensions de bentonite à différents pH. D'après la figure 5.29 (a), la complaisance diminue sensiblement après ajout de sel.

Quand le pH augmente, la complaisance diminue. Cette diminution n'est toutefois pas monotone, et confirme les résultats trouvés en essais d'écoulements et d'oscillation. Ces courbes sont caractéristiques d'un comportement de type solide viscoélastique.



(a)



(b)

Figure 5.29 : Courbe de fluage-recouvrance des suspensions de bentonite à différents pH; (a) Complaisance en fonction du temps (0-900s), (b) Complaisance en fonction du temps (0-6s)

Les courbes de la figure 5.29 (b), sont obtenues à partir des courbes de la figure 5.29 (a) à une échelle de temps allant de 0 à 6s. On remarque que l'effet de l'inertie joue un rôle important dans les essais de fluage. La courbe de fluage présente donc une oscillation amortie. La suspension de bentonite est suffisamment viscoélastique, on observe donc des signaux « inertio-élastiques » (oscillations amorties) au début de l'essai de fluage, en raison du couplage entre l'élasticité de l'échantillon et de l'inertie de l'instrument [6].

3. Rhéologie des mélanges CMCHVB 5

Ce paragraphe consiste à étudier expérimentalement la rhéologie des mélanges CMCHVB5 à différents pH. Le but est d'explorer l'effet du pH sur le comportement rhéologique de ces dispersions.

3.1 Préparation des échantillons

Pour étudier le comportement rhéologique des dispersions, des mélanges CMCHVB5, différentes concentrations ont été préparés. La concentration de bentonite est fixée à 5%, et celle de CMC HV varie entre 0.5% et 1%.

On ajoute 5 g de poudre de bentonite dans une solution aqueuse de CMCHV préalablement préparée à la concentration voulue (avec de l'eau déminéralisée chauffée à 50°C). La bentonite est versée par petites quantités dans cette solution de CMC pour éviter la formation d'agrégats [9]. Les dispersions obtenues sont agitées en continu pendant 48 heures environ à l'aide d'un agitateur chauffant.

Ensuite, pour s'assurer que l'état d'équilibre est atteint, on trace les courbes d'écoulement chaque jour après une heure d'agitation et on considère que l'équilibre est atteint lorsque deux courbes successives se superposent. Afin de travailler sur des dispersions ayant une même histoire mécanique, le protocole retenu est le suivant :

- 24 heures d'agitation continue puis 1 heure quotidienne durant 15 jours [9]
- Après vieillissement, on ajoute 0.2 g de Na_2CO_3 .

Les essais rhéologiques sont effectués avant et après l'ajout de Na_2CO_3 . Les compositions des échantillons sont données dans le tableau 5.9.

CMC (%)	Bentonite (%)	Na_2CO_3 (%)	pH
0.5	5	0	9.3
0.5	5	0.2	10.6
1	5	0	9.5
1	5	0.2	10.6

Tableau 5.9 : Récapitulatif des compositions des dispersions et des valeurs de pH

Dans ce paragraphe, nous introduisons les résultats expérimentaux. D'abord, on présente les courbes rhéologiques des dispersions et discute l'effet du pH. Ensuite, on discute l'effet de l'ajout de bentonite à la solution de CMC.

3.2 Ecoulement permanent

La figure 5.30 montre les courbes d'écoulement des mélanges CMC0.5HVB5 et CMC1HVB5 à différents pH. On peut observer qu'avec l'augmentation de pH, la viscosité diminue.

Le comportement rhéologique des dispersions peut être corrélé en utilisant la loi de Herschel-Bulkley. Les courbes de modélisation sont montrées sur la même figure et les valeurs des paramètres sont données dans le tableau 5.10.

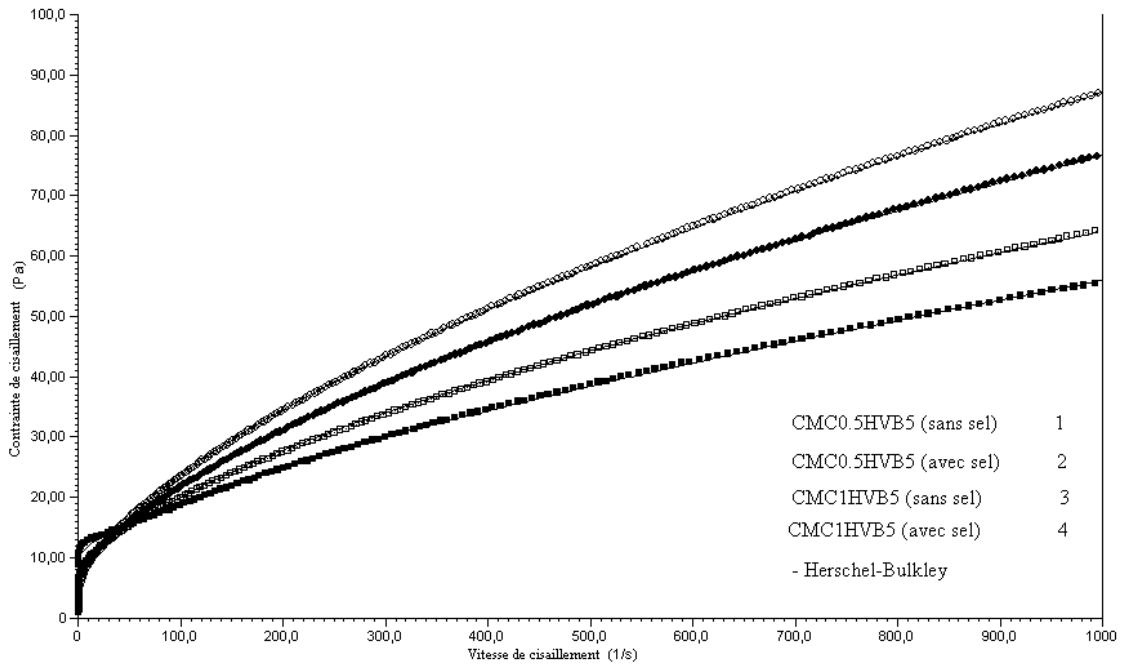


Figure 5.30 : Rhéogrammes des mélanges CMC1HVB5 (Données corrélées par le modèle de Herschel-Bulkley)

Dispersion	pH	τ_c (Pa)	η (Pa.s)	n
CMC0.5 HVB5, sans Na_2CO_3	9.3	4.40	1.09	0.58
CMC0.5 HVB5, avec Na_2CO_3	10.6	10.78	0.32	0.71
CMC1HVB5, sans Na_2CO_3	9.7	3.20	1.21	0.61
CMC1HVB5, avec Na_2CO_3	10.6	4.36	1.03	0.61

Tableau 5.10 : Constantes du modèle Herschel-Bulkley pour les mélanges CMCB5

La figure 5.31 montre la comparaison des courbes d'écoulement entre la solution de CMC1HV, la suspension B5, et le mélange CMC1HVB5. Le pH des échantillons est égal à environ 10.5. On peut observer que l'addition de bentonite provoque l'apparition d'une contrainte seuil et une diminution de la viscosité.

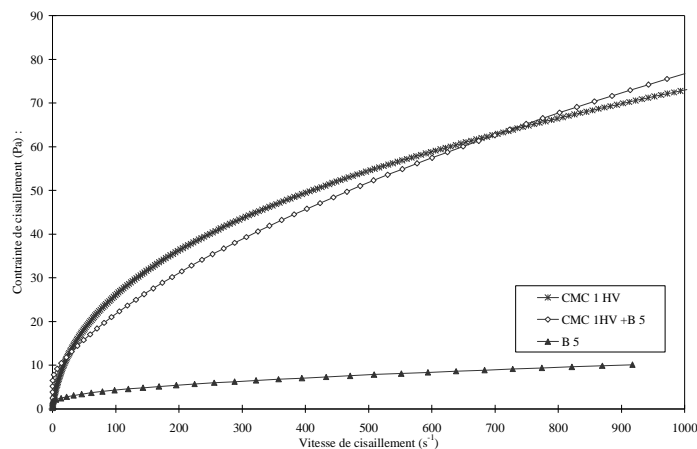


Figure 5.31 : Courbes d'écoulement de CMC 1HV, B 5, et CMC 1HVB5 (pH = 10.5)

3.3 Mesures en oscillation

3.3.1 Balayage en contrainte

La figure 5.32 montre les modules de conservation et de perte en fonction de la contrainte des dispersions CMC1HVB5 à différents pH. La fréquence a été fixée à 0.1Hz.

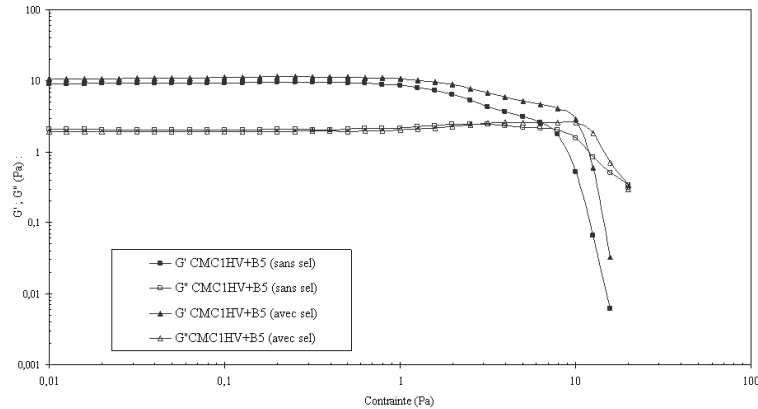


Figure 5.32 : Modules de conservation et de perte CMC1HVB5 sans et avec Na_2CO_3 . L'ajout du sel, ne provoque pas un grand changement des deux modules.

3.3.2 Balayage en fréquence

La figure 5.33 présente les modules en fonction de la pulsation de la dispersion CMC1HVB5 à différents pH. La contrainte appliquée a été fixée à 0.02Pa, elle est dans zone linéaire. Avec l'augmentation du pH, le module de conservation augmente, la variation du module de perte dépend de la fréquence, il peut avoir une augmentation à faible fréquence et une diminution à fréquence élevée. L'écart $G' - G''$ augmente lorsque le pH augmente. Par conséquent, l'addition du sel augmente la prédominance propriétés élastiques.

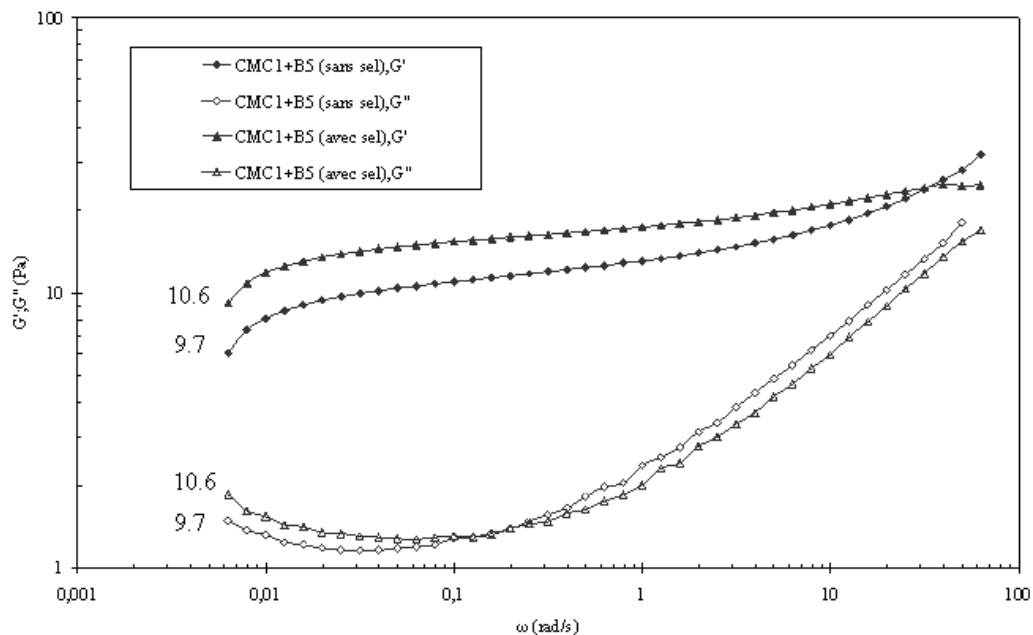


Figure 5.33 : Module de conservation et de perte en fonction de la pulsation pour les mélanges CMC1HVB5

3.3.3 Essais de fluage-recouvrance

La figure 5.34 montre les courbes de fluage-recouvrance des mélanges CMC1HVB5. Les essais de fluage ont été réalisés en appliquant 0.05Pa pendant une période de 600s. D'après la figure, la complaisance diminue sensiblement lorsque le pH augmente.

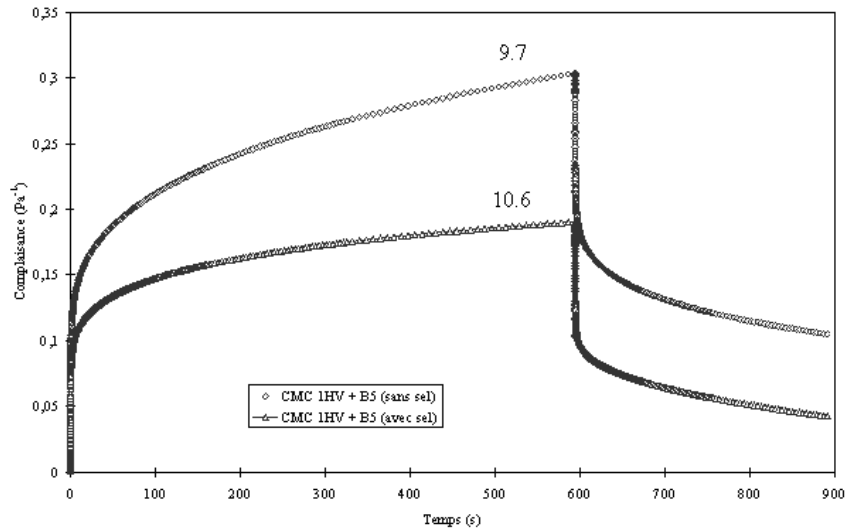


Figure 5.34 : Courbe de fluage-recouvrance des mélanges CMC1HVB5

Conclusion

Nous avons exploré dans ce chapitre l'influence de la température et du pH sur le comportement rhéologique des dispersions CMCB5. Les résultats sont obtenus à partir des systèmes en équilibre afin d'assurer la reproductibilité.

Plusieurs expériences indépendantes ont été réalisées à trois températures différentes (5°C, 20°C et 40°C) : mesure de la viscosité de cisaillement, des modules G' et G'' en fonction de la contrainte, en fonction de la fréquence dans le domaine linéaire, tests de fluage.

Généralement, les dispersions présentent une contrainte seuil et, une transition "solide-liquide" est observée lors des mesures en oscillation. Dans la zone d'écoulement, la viscosité diminue lorsque la température augmente. Par contre, dans la zone de la contrainte seuil, le comportement est beaucoup plus complexe et toutes les mesures confirment une évolution non monotone des paramètres mécaniques caractéristiques des systèmes étudiés. Ceci est directement lié aux interactions polymère-argile, aux conformations des chaînes macromoléculaires et à la structure plus au moins ouverte des agrégats de particule d'argile.

Cependant, si tous nos échantillons ont le même âge "mécanique", ils n'ont pas le même âge "physique".

En effet, récemment, Ovarlez et Coussot (2007) [5] ont précisé que ce dernier dépend de la température. Il semble donc difficile de comparer avec précision les valeurs des paramètres obtenus par les différentes expériences, puisque l'histoire thermomécanique des échantillons n'est pas identique.

L'étude de l'influence du pH a porté sur les solutions de CMCHV, sur la dispersion de bentonite dans l'eau (B5) et sur des dispersions CMCHVB5. Pour les solutions de CMC, l'augmentation du pH conduit à une diminution de la viscosité tout au moins pour les plus faibles concentrations.

La dispersion B5 présente un seuil d'écoulement et une transition "solide-liquide" est observée en oscillations.

Lorsque la contrainte est inférieure à la contrainte seuil, le comportement est analogue à celui d'un gel. Mais l'évolution du module G' n'est pas monotone lorsque le pH augmente : il augmente puis diminue et semble donc présenter un maximum. Ce résultat est confirmé par les expériences de fluage.

Concernant les dispersions CMC1HVB5, seules deux valeurs de pH ont été étudiées. On observe une augmentation de l'élasticité lorsque le pH augmente. Cependant, une étude plus approfondie serait nécessaire pour comprendre les phénomènes mis en jeu.

Toutefois, cette étude préliminaire semble ouvrir des perspectives intéressantes. Elle nous a permis de bien maîtriser la préparation assez délicate des échantillons ainsi que les protocoles expérimentaux. Elle confirme que les outils rhéologiques sont très sensibles aux changements microstructuraux des fluides complexes et que la comparaison entre différents types de sollicitation ouvre de larges perspectives.

Références chapitre 5 :

- [1] Wang X., and al (2006). *"Unusual rheological behavior of liquid polybutadiene rubber/clay nanocomposite gels: the role of polymer-clay interaction, clay exfoliation and clay orientation and disorientation"*, *Macromolecules*, 39, 6653-6660.
- [2] Zhu J., and al., (2007). *"Room temperature spontaneous exfoliation of organo-clay in liquid polybutadiene: effect of polymer end-groups and the alkyl tail number of organic modifier"*, *Polymer*, 48 7590-7597.
- [3] Gelfer M.Y., and al., (2005). *"Relationships between structure and rheology in model nanocomposites of ethylene-vinyl-based copolymers and organoclays"*, *Macromolecules*, 38 (2005) 3765-3775.
- [4] Yang Y., and al., (2007)., *"Temperature effects on the rheological properties of carbon nanotube-in-oil dispersions"*, *Colloids and surfaces A*, 298, 216-224.
- [5] Ovarlez G., Coussot P., (2007). *"Physical age of soft-jammed systems"*, *Phys. Rev. E*, 76, 011406.
- [6] Ewoldt R.H., MC Kinley G.H., (2007). *"Creep ringing in rheometry or how to deal with oft-discarded data in step stress tests"*, *Rheology Bulletin*, 76, 4-6, 22-24.
- [7] Baravian C., (2006). *"Effets inertiels en rhéométrie instationnaire"*, *Rhéologie*, 9, 11-21.
- [8] Baravian C., Quemada D., (1998). *"Using instrumental inertia in controlled stress rheometry"*, *Rheol Acta*, 37 223-233.
- [9] Ben Azouz K., Dupuis D., and Bekkour K., (2010). *"Rheological characterizations of dispersions of clay particles in viscoelastic polymer solutions"*, *Applied Rheology*. 20, 13041, 1-9.

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail était de caractériser les propriétés rhéologiques des dispersions d'argiles dans des solutions aqueuses de polymères et de comprendre la relation entre ces propriétés mesurées et la structure microscopique de ces mélanges.

Le premier chapitre est consacré à l'examen des différents modèles rhéologiques utilisés dans nos études ainsi que des différents dispositifs expérimentaux. L'étude bibliographique concernant respectivement le polymère (CMC), l'argile utilisée ainsi que les systèmes polymère/argile est ensuite répartie sur les chapitres 2, 3 et 4.

Dans la partie expérimentale, nous nous sommes intéressés au comportement des solutions aqueuses de CMC et des suspensions de bentonite dans l'eau d'une part. D'autre part, nous avons étudié le comportement des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMC à différentes concentrations et masses molaires.

Afin d'assurer la reproductibilité de nos résultats expérimentaux, nous avons mis au point de bons protocoles, et de préparation des échantillons et de mesure. Nous avons également mis au point différentes techniques afin d'éviter les problèmes qui peuvent dégrader nos résultats et par la suite nos interprétations.

Nos fluides complexes sont rhéofluidifiants. Le comportement des solutions de CMC peut être modélisé à l'aide du modèle de Cross. Quant aux fluides à seuil (suspensions de bentonite dans l'eau et dans les solutions de CMC), ils suivent le modèle de Hershel-Bulkley.

L'étude de la rhéologie des suspensions de bentonite, nous a permis de bien comprendre le système argile-eau, qui présente un comportement très complexe. Au cours du vieillissement de B5 (bentonite 5%), nous avons constaté l'augmentation de sa viscosité ainsi que de sa contrainte seuil et la formation d'une structure de gel.

Cependant, l'effet de l'ajout de la bentonite à la solution aqueuse de CMC est différent. Au niveau de la viscosité et de la contrainte seuil, la rhéologie a permis de montrer que celles-ci diminuent en fonction de l'âge du système. Par ailleurs,

l'augmentation de la concentration en CMC provoque une augmentation de la viscosité des dispersions.

A partir de ce travail, nous avons pu effectuer une comparaison des propriétés rhéologiques de suspensions de particules solides dans l'eau d'une part et dans des solutions de polymères viscoélastiques d'autre part. Les particules d'argiles ont une structure particulière puisqu'elles sont constituées de feuillets (épaisseur de l'ordre du nm) superposés pour constituer des particules primaires (épaisseur de l'ordre de 10 nm) elles-mêmes regroupées sous forme d'agrégats dont la taille est de l'ordre de 0.1 à 100 μm . Les valeurs de pH indiquent que le mode d'association est du type face-à-face.

Dans l'eau, l'augmentation du seuil d'écoulement observée au cours du vieillissement est probablement due à une exfoliation partielle conduisant à la formation d'un réseau élastique par des (agrégats de) particules connectées entre elles. Dans la solution de polymère, le comportement est totalement différent. Au début, l'échantillon est clairement un gel caractérisé par un seuil d'écoulement dont la valeur est élevée. Les agrégats de particules sont connectés par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires. Au cours du vieillissement, le système se « fluidifie ». Les propriétés mécaniques des deux types de gels (bentonite/eau et bentonite/solution de CMC) obtenus après vieillissement sont comparables. Elles correspondent néanmoins à deux types de réseau totalement différents puisque, dans un cas, des agrégats de particules partiellement exfoliées sont connectés entre eux alors que dans l'autre cas, des ponts entre agrégats se forment par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires qui, par ailleurs, ne favorisent pas l'exfoliation.

Différentes caractérisations physico-chimiques ont apporté des informations importantes sur les interactions polymère/argile : d'une part, il n'y a pas d'intercalation du polymère entre les feuillets d'argile ; d'autre part, le polymère ne « s'accroche » pas sur l'argile.

Les mesures en oscillation mettent en évidence l'existence d'une transition « solide-liquide » tant pour B5 que pour CMCB5 : lorsque la contrainte est inférieure à une contrainte critique, le système se comporte comme un gel élastique ; il coule au-delà c'est-à-dire lorsque la contrainte est suffisante pour rompre les jonctions du réseau élastique formé. Les mesures de fluage réalisées dans le domaine linéaire confirment le caractère élastique des matériaux.

Les observations au microscope sous cisaillement confirment la présence d'agrégats dans les dispersions. Des traitements d'images seraient nécessaires pour avoir une analyse plus fine des résultats.

Lorsqu'une rampe de contrainte est appliquée aux systèmes, on remarque qu'effectivement il ne se met à couler que lorsque la contrainte dépasse un certain seuil.

Les résultats rapportés dans le dernier chapitre, ont permis de comprendre l'influence de la température et du pH sur le comportement rhéologique des dispersions de CMCB5. Les dispersions de bentonite dans les solutions de CMC forment des réseaux viscoélastiques. Leurs propriétés mécaniques ont été étudiées par différentes expériences indépendantes, pour différentes températures. Les rhéogrammes obtenus à partir des essais d'écoulement en cisaillement permanent montrent deux régimes: un comportement élastique pour des contraintes inférieures à la contrainte seuil, et un écoulement visqueux au delà de cette contrainte. Dans le régime visqueux, la viscosité diminue quand la température augmente et suit la loi d'Arrhenius. Dans le domaine linéaire, les tests de fluage et les mesures en oscillation ont montré qu'à partir d'une température critique, le système devient beaucoup plus élastique. Quand la température augmente, au début, le comportement du polymère, prédomine. Ensuite, il y a une grande augmentation de l'élasticité du système. Ceci est probablement dû à un changement des interactions particule-polymère menant à une dissociation des agrégats d'argile et à l'intercalation du polymère entre les particules. Puis, un nouveau genre de réseau se forme.

Pour l'étude de l'influence du pH, nous nous sommes intéressés au début au comportement rhéologique de la solution aqueuse de CMC HV. Nous avons observé que le changement de pH modifie le comportement rhéologique de la solution de polymère. Nous avons ensuite étudié le comportement rhéologique de la suspension de bentonite dans l'eau. Le changement de pH modifie la viscosité, la contrainte seuil et les propriétés viscoélastiques de la suspension. Une augmentation de pH conduit à une augmentation de la raideur du matériau. Cependant, il semble que cette augmentation ne soit pas monotone.

Enfin, nous nous sommes intéressés au comportement rhéologique des dispersions de bentonite dans les solutions aqueuses de CMCHV. L'influence du pH sur le mélange est semblable à l'effet du pH sur la suspension de bentonite. Néanmoins cette variation n'est pas monotone. Ces résultats ont été vérifiés par des manipulations en régime permanent, oscillatoire et transitoire.

Ce travail pourrait être approfondi et complété par l'exploitation de l'effet d'un pH acide sur le comportement rhéologique des systèmes CMC/Bentonite, tout en diminuant la concentration en argile à 3%. Une étude plus approfondie sur l'effet de la température serait également intéressante, notamment en faisant des balayages en température.

Thèse de Madame Kaouther BEN AZOUZ AHMED
« Relations entre propriétés rhéologiques et structure microscopique de
dispersions de particules d'argile dans des solutions de polymères »
Soutenue le 09/11/2010

Résumé

L'argile est utilisée avec des polymères en solution dans de nombreuses applications telles que les boues de forage ou encore pour rendre les fibres textiles résistantes au feu. Du fait de la structure très particulière des particules d'argile, avec plusieurs échelles d'association de feuillets, les propriétés rhéologiques de dispersions d'argile dans des solutions de polymère dépendent fortement de l'histoire mécanique du matériau.

Une étude de vieillissement des dispersions d'argile dans les solutions aqueuses de CMC a montré l'effet du temps, en particulier sur l'existence d'un seuil de contrainte et son évolution. Les mesures rhéologiques mettent en évidence des comportements de type « gel ». Ils résultent de la formation, au sein du fluide, de réseaux élastiques de nature différente selon la phase continue utilisée. Dans l'eau, les particules partiellement exfoliées s'associent entre elles selon des mécanismes qui dépendent du pH. Alors que dans la solution de polymère, il semble que des agrégats de particules soient connectés entre eux par l'intermédiaire des chaînes macromoléculaires.

L'influence de la température et du pH sur les propriétés rhéologiques a été examinée. Plusieurs expériences indépendantes ont montré une évolution non monotone des caractéristiques mécaniques des fluides lorsque la température augmente. Ceci peut s'expliquer en invoquant un accroissement de la mobilité des chaînes favorisant l'ouverture des agrégats se dissociant en agrégats de plus petite taille. Le contrôle du pH quant à lui permet de modifier les interactions particule-particule et particule-polymère et, de ce fait, d'agir sur les propriétés mécaniques des gels formés.

Mots clés : Carboxymethylcellulose, Bentonite, rhéologie vieillissement, température, pH.

Abstract

The clay is used with polymer solutions in numerous applications such as drilling muds or to make textile fibers fireproof. Because of the very particular structure of the clay particles, with several scales of association of platelets, the rheological properties of clay dispersions in aqueous polymer solutions strongly depend on the mechanical history of the material.

An ageing study of clay dispersion in aqueous CMC solutions showed the effect of time, in particular on the existence of a yield stress and its evolution. The rheological measurements display gel like behaviours. They are the result of formation, within the fluid, of different kind of networks, depending on the continuous phase. The partially exfoliated particles join together according to mechanisms which depend on the pH. While in the polymer solution, it seems that particle aggregates are connected through the macromolecular chains.

The influence of the temperature and the pH on the rheological properties is studied. Several independent experiments show a non monotonous evolution of the mechanical properties of the fluids as the temperature increases. It may be due to an increase of the mobility of the macromolecular chains favouring the dissociation of the particles aggregates. The control of the pH allows the particle-particle and particle-polymer interactions to be modified and to therefore act on the mechanical properties of the gels.

Keywords: Carboxymethylcellulose, Bentonite, rheological properties, ageing, temperature, pH.
