HAL
open science

# Les fluidifiants du plâtre

Mathieu Neuville

## To cite this version:

Mathieu Neuville. Les fluidifiants du plâtre. Matière Molle [cond-mat.soft]. Université Nice Sophia Antipolis, 2007. Français. NNT : . tel-00913652

**HAL Id: tel-00913652**

**https://theses.hal.science/tel-00913652v1**

Submitted on 11 Dec 2013

**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.

LABORATOIRE DE PHYSIQUE de la MATIÈRE CONDENSÉE

**Thèse de Doctorat**
**de l'Université de Nice-Sophia Antipolis**

présentée par

**Mathieu NEUVILLE**

pour obtenir le grade de

Docteur

spécialité : Physique

# Les Fluidifiants du Plâtre

Soutenue le 14 décembre 2007 devant la commission d'examen composée de

| | | |
|---|---|---|
| Mohend CHAOUCHE | Directeur de recherche au LMT, Cachan | Rapporteur |
| Henri VAN DAMME | Professeur à l'ESPCI, Paris | Rapporteur |
| Jean-Philippe BOISVERT | LAFARGE Centre de Recherche | Examinateur |
| Pascal BOUSTINGORRY | CHRYSO | Examinateur |
| Martin MOSQUET | LAFARGE Centre de Recherche | Examinateur |
| Georges BOSSIS | Directeur de recherche au LPMC, Nice | Directeur de thèse |
| Jacques PERSELLO | Professeur à l'Université de Nice Sophia-Antipolis | Co-directeur de thèse |

*Swing low, swing chariots, coming for to carry me home.*

# Table des matières

**Introduction** **9**

**1 État de l'Art** **13**

1.1 Généralités . . . . . 13

1.1.1 Le plâtre et son produit d'hydratation, le gypse . . . . . 13

1.1.2 Les fluidifiants . . . . . 17

1.2 Le rôle du fluidifiant . . . . . 23

1.3 La stabilité colloïdale . . . . . 24

1.3.1 Le mouvement Brownien . . . . . 26

1.3.2 Les forces hydrodynamiques . . . . . 26

1.3.3 Les forces interparticulaires . . . . . 27

1.3.4 Les forces liées aux polymères adsorbées . . . . . 33

1.3.5 Les forces liées aux polymères non-adsorbés . . . . . 38

1.3.6 La sédimentation . . . . . 38

1.4 Modèles des grandeurs rhéologiques $\tau_y, G', \eta$ . . . . . 39

1.4.1 Régimes de concentration . . . . . 39

1.4.2 Caractérisation de comportements rhéologiques . . . . . 42

1.4.3 Relations entre l'énergie d'interaction et le module élastique . . . . . 43

1.4.4 Modèles de la contrainte seuil . . . . . 46

1.4.5 Modèles de viscosité . . . . . 49

**2 Caractérisation des fluidifiants** **53**

2.1 Le fluidifiant en solution . . . . . 53

2.1.1 Présentation des fluidifiants étudiés . . . . . 55

2.1.2 Diamètre hydrodynamique du fluidifiant . . . . . 56

2.1.3 Degré d'ionisation du fluidifiant . . . . . 56

2.1.4 Interaction PCP-calcium et PNS-calcium . . . . . 60
2.1.5 Solubilité . . . . . 70
2.1.6 Précipitation . . . . . 71
2.1.7 Conformation du polymère . . . . . 73
2.1.8 Diagramme de phase des fluidifiants . . . . . 78
2.1.9 Pression Osmotique . . . . . 80
2.2 Isothermes d'adsorption . . . . . 94
2.2.1 Protocole expérimental . . . . . 94
2.2.2 Résultats . . . . . 94
2.2.3 Modélisation de l'Adsorption . . . . . 95
2.3 Mode d'action du polymère adsorbé . . . . . 100
2.4 Conclusions . . . . . 101

**3 Effet de l'adjuvantation dans une suspension de gypse 105**
3.1 Le choix du gypse . . . . . 105
3.2 Rhéométrie . . . . . 106
3.2.1 Phénomènes perturbateurs . . . . . 107
3.2.2 Les différentes géométries d'écoulement utilisées . . . . . 109
3.2.3 Modèles rhéologiques . . . . . 113
3.3 Suspension au repos . . . . . 115
3.3.1 Comparaison des différentes techniques de mesure de Contrainte Seuil . 115
3.3.2 Effet du fluidifiant sur des particules broyées . . . . . 118
3.3.3 Effet du fluidifiant sur des particules non-broyées . . . . . 128
3.3.4 Modélisation de la contrainte seuil-modèle primitif . . . . . 130
3.3.5 Modélisation de la contrainte seuil-modèle évolué . . . . . 142
3.3.6 Contrainte seuil d'une suspension bimodale . . . . . 145
3.3.7 Etude et modélisation du module élastique haute-fréquence en fonction de la fraction volumique . . . . . 145
3.4 Suspension en écoulement . . . . . 160
3.4.1 Viscosité d'une suspension de particules broyées . . . . . 160
3.4.2 Modélisation de la viscosité des particules broyées . . . . . 163
3.4.3 Viscosité d'une suspension de particules non-broyées . . . . . 166
3.4.4 Influence de la concentration en fluidifiant sur la viscosité . . . . . 169
3.5 Perte d'efficacité du fluidifiant . . . . . 172

3.5.1 Précipitation . . . . . 172
3.5.2 Affinité de surface avec des impuretés . . . . . 173
3.5.3 Effet de la température . . . . . 174
3.6 Diffusion du fluidifiant . . . . . 176
3.6.1 Protocole expérimental . . . . . 177
3.6.2 Résultats . . . . . 178
3.6.3 Influence de la méthode de pulvérisation du polymère . . . . . 180
3.6.4 Cinétique de fluidification sur plâtre . . . . . 181
3.7 Rhéoépaississement . . . . . 182
3.8 Mesures de Pression Osmotique . . . . . 188
3.9 Conclusions . . . . . 192

**Conclusions et perspectives** **195**

**Annexes** **197**

3.10 Technique de la viscosité capillaire . . . . . 198
3.11 Broyage particules . . . . . 199
3.12 Technique Total Organique Carbone . . . . . 200

général

# Introduction

Lors du process de fabrication des plaques de plâtre l'ajout de fluidifiant permet de diminuer la viscosité de la pâte de plâtre. L'eau adjuvantée (fluidifiant, retardant, accélérateur, agent moussant...) stockée dans le réservoir, noté 1, (cf. figure 1) et le plâtre sont introduits dans le malaxeur, noté 2. Le temps de séjour de la pâte est environ de 4 secondes durant lesquelles elle est gâchée. Par la suite, la pâte est envoyée sur le carton, noté 3. Le fluidifiant agit entre la zone 2 et 3 pour faciliter l'étalement de la pâte. Malgré l'ajout de cet adjuvant, il restera toujours une certaine quantité d'eau de gâchage qui ne sera pas consommée dans la réaction d'hydratation du plâtre et devra donc être évaporée lors de l'opération de séchage. Cette eau, appelée aussi "eau perdue", est à l'origine d'une perte de productivité et une des plus importantes sources de dépense dans une unité de production de plaques de plâtre.

Cette étude a été inspirée par les travaux de Marc Domenech [Domenech, 2002], qui a consacré une partie de sa thèse à l'étude de l'interaction plâtre-adjuvants, et lancée suite à l'arrivée sur le marché d'une nouvelle molécule, le PCP, utilisée largement dans l'industrie cimentiaire, qui présente des propriétés intéressantes, mais qui est très peu employée dans l'industrie plâtrière. Cette thèse fait suite à plusieurs thèses dédiées à la recherche sur la transformation du dihydrate en semihydrate [Bezou, 1991, Sipple, 1999, Lesko, 2005] et sur la transformation du semihydrate en dihydrate [Louis-Tisserand, 1995, Finot, 1997]. L'enjeu de cette thèse, qui s'inscrit dans le projet "LEA fluidifiant" est double. D'une part, l'ensemble de ces recherches participe à la compréhension du mode d'action des fluidifiants. L'interaction entre les particules de plâtre et un polyélectrolyte (définition générale d'un polymère ionisé) représente un modèle original pour étudier les interactions entre polyélectrolytes et particules minérales. Le système étudié est un fluide structuré, et les interactions qui interviennent lors de la fluidification sont diverses. Les forces induites par l'adsorption d'un polyélectrolyte à la surface d'une particule modifieraient la microstructure du fluide. Mais les forces impliquées dans ces phénomènes sont encore mal connues. D'autre part, l'intérêt industriel est important car une

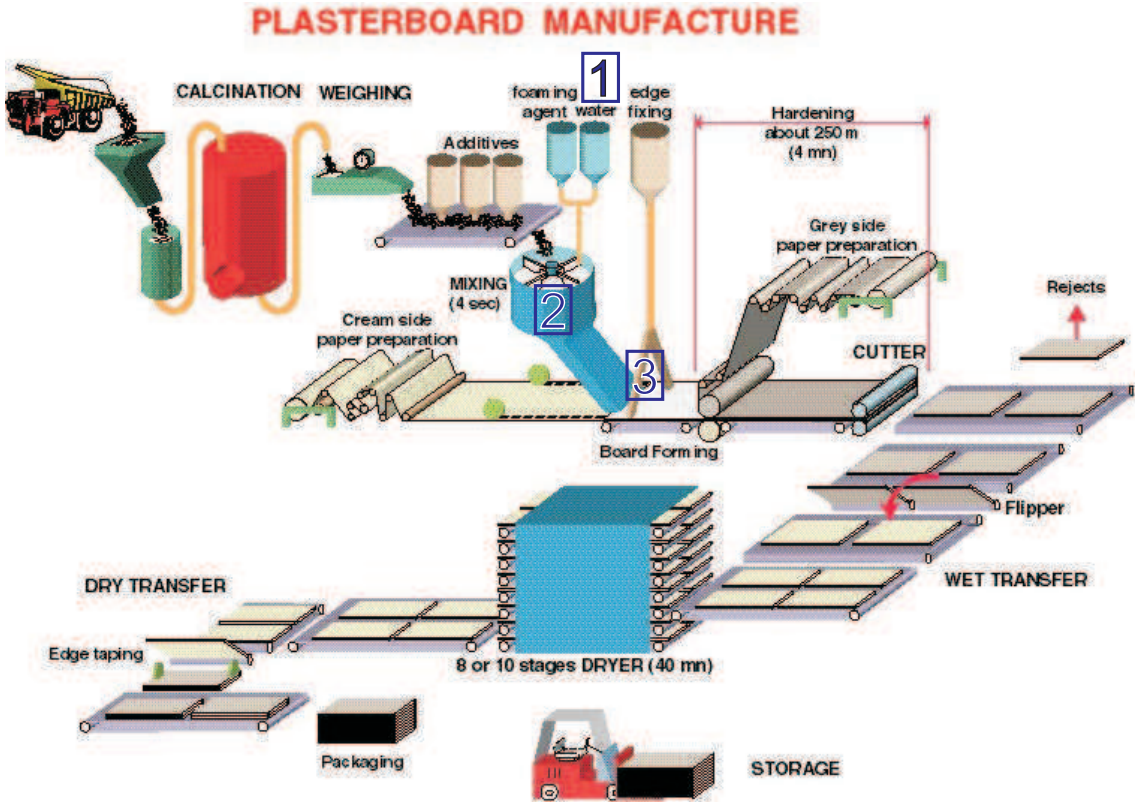


FIG. 1 – Schéma du process industriel de la fabrication des plaques de plâtre.

compréhension de ces phénomènes, permettrait d'optimiser la quantité d'adjuvant ajoutée et d'expliquer les différents comportements du fluidifiant selon les plâtres. Le nerf de la guerre étant d'abaisser l'"eau perdue" lors du gâchage de la pâte et de ce fait abaisser le temps de séchage du matériau. La conséquence serait double, d'un côté l'usine gagnerait en productivité, et de l'autre, la consommation en énergie serait réduite.

Deux types de fluidifiants sont étudiés dans cette thèse : le PCP et le PNS. Il s'agit de molécules industrielles. Le plâtre et le gypse utilisés proviennent de l'usine de Lübbenaü. Le plâtre de Lübbenaü est un plâtre d'origine industriel. Cette thèse s'articule autour de deux approches complémentaires. La première approche est d'ordre physico-chimique. Elle a pour but de connaître la chimie des polyélectrolytes étudiés et l'etat du polymère adsorbé à la surface du plâtre. Cette vision nous donnera des outils pour qualifier et quantifier les interactions physico-chimiques polymère-polymère, particule-particule et polymère-particule. La seconde approche est rhéologique. Les analyses rhéologiques constituent une méthode pour étudier les microstructures générées par l'adsorption du fluidifiant.

La thèse est organisée de façon suivante :

- Dans une première partie, après avoir décrit les matériaux qui font l'objet de cette étude, nous ferons une brève revue des forces pouvant rentrer en jeu dans notre système, ainsi que des grandeurs rhéologiques mesurées et modélisées par la suite.
- Le second chapitre sera dédié à l'étude physico-chimique du fluidifiant en solution et une étude spécifique sera réalisée pour comprendre l'interaction du calcium avec les fonctions actives du fluidifiant. Nous conclurons sur le mode d'action du fluidifiant sur les particules de plâtre et de gypse.
- Enfin le dernier chapitre concernera l'effet macroscopique de l'adsorption du fluidifiant sur une suspension de gypse et nous nous attacherons à modéliser les phénomènes de structuration des particules au repos et sous écoulement. Nous détaillerons ensuite les conditions dans lesquelles le fluidifiant peut perdre son pouvoir dispersant.

# Chapitre 1

# État de l'Art

## 1.1 Généralités

### 1.1.1 Le plâtre et son produit d'hydratation, le gypse

**Le plâtre**

Le plâtre, matériau d'usage produit industriellement, est composé de grains polydisperses et polymorphes de sulfate de calcium dihydraté ($CaSO_4$,$1/2H_2O$), appelé plus communément semihydrate. Sa stockiométrie en eau est de 0.5 moles d'eau par moles de sulfate anhydre. Il existe deux types de plâtre. Le premier est le semihydrate $\alpha$ obtenu à partir du gypse dans les conditions hydrothermales (cf. figure 1.1) où en milieu acide concentré, il résulte d'un processus de dissolution-cristallisation et se présente sous la forme de micro-cristaux assez bien individualisés. Le second dénommé semihydrate $\beta$ est le produit de déshydratation thermique du gypse à l'air sous pression atmosphérique est constitué de grains microporeux.

*Microstructure des plâtres*

La microstructure du plâtre $\alpha$ et $\beta$ doit être distinguée. La microstructure des grains de semihydrate $\beta$ conserve la forme et la taille des cristaux de gypse. On dit qu'il existe un pseudomorphisme entre le gypse et le semihydrate $\beta$. Dans sa thèse SIPPLE [Sipple, 1999] a détaillé les caractéristiques microstructurales des ces cristaux. Elles se décrivent comme des fissurations des cristaux de gypse plutôt qu'une fragmentation en microcristaux individualisés. Ces caractéristiques ne varient pas, ni avec les conditions dans les quelles le semihydrate est préparé, ni lors des transformations ultérieures en anhydre II (AII) et anhydre III (AIII). Seule la porosité globale du matériau résultant de la fissuration est affecté par les conditions de pression gazeuse imposées pendant la déshydratation. Une conséquence de de la porosité

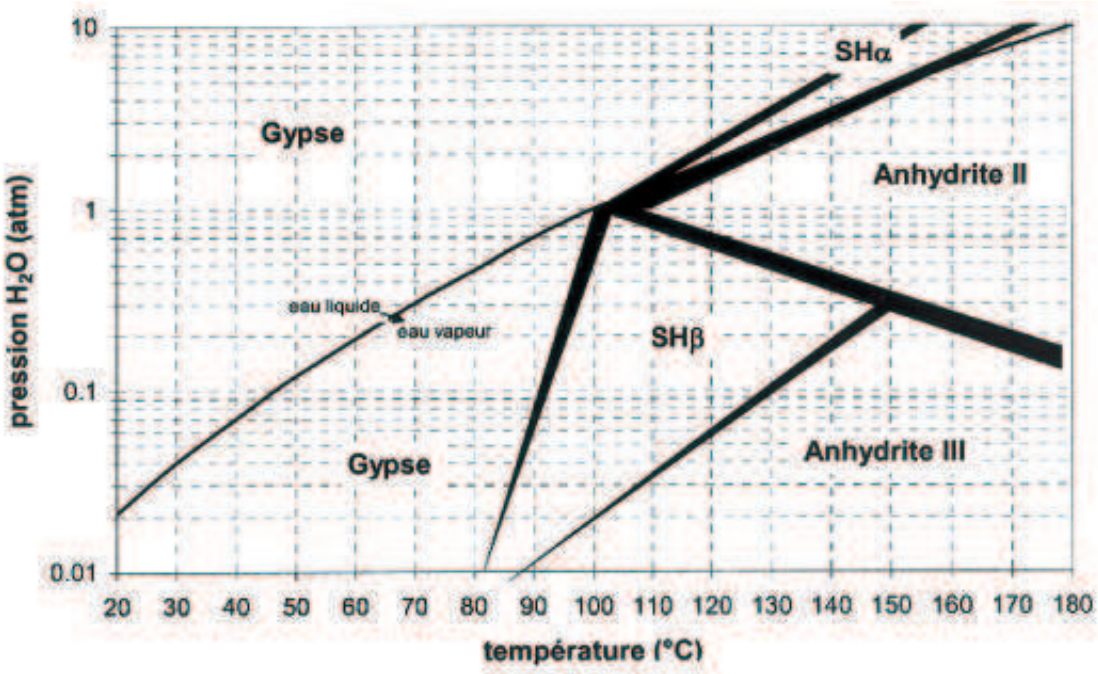


FIG. 1.1 – Diagramme de phase P(T) du système plâtre.

du semihydrate $\beta$ est son éclatement au contact de l'eau. Les grains pseudomorphes éclatent, générant de plus petites particules. Ce phénomène modifie la granulométrie des particules initiales et comme on peut facilement l'imaginer joue sur la viscosité des pâtes, leur maniabilité et sur la vitesse d'hydratation.

*Réaction d'hydratation des plâtres*

En présence d'eau le plâtre s'hydrate pour donner le gypse ($CaSO_4$,$1/2H_2O$) selon la réaction suivante :

$$CaSO_4, 1/2H_2O_{(s)} + 3/2H_2O \longrightarrow CaSO_4, 2H_2O_{(s)} \tag{1.1}$$

Le Chatellier a montré que l'hydratation du plâtre procède par deux réaction successives qui deviennent rapidement simultanées :

– La dissolution du semihydrate :

$$CaSO_4, 1/2H_2O_{(s)} \longrightarrow Ca^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 1/2H_2O_{(aq)} \tag{1.2}$$

– La précipitation du gypse :

$$Ca^{2+}_{(aq)} + SO^{2-}_{4(aq)} + 2H_2O_{(aq)} \longrightarrow CaSO_4, 2H_2O_{(s)} \tag{1.3}$$

La force motrice de l'hydratation réside dans la différence de solubilité entre le gypse et le plâtre. La dissolution de plâtre conduit à une suspension où la concentration ionique est bien supérieure à celle du gypse. La solubilité des différentes phases varie peu avec la température comme le représente le diagramme de la figure 1.2.

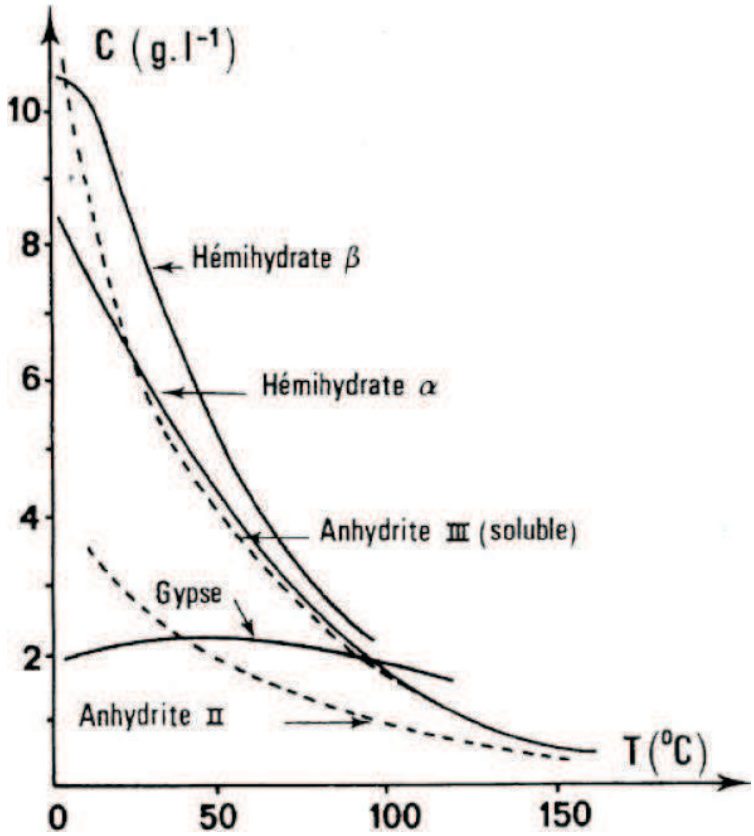


FIG. 1.2 – Solubilité des différentes phases du système du gypse en fonction de la température.

Nous remarquons que la solubilité du gypse varie peu avec la température, elle est maximale à 40°C. A l'inverse la solubilité du plâtre baisse fortement avec une augmentation de la température. Ainsi d'après le principe de modération de Le Chatellier la dissolution du plâtre est exothermique.

**Le gypse**

Le gypse est le matériau de départ utilisé dans la fabrication industrielle des plâtres. Il existe deux types de gypses :

– Les gypses naturels :

Bien qu'il s'agisse d'une phase métastable (figure 1.1), elle existe naturellement sous

différentes formes. Il existe de nombreux gisement en France et plus particulièrement dans le bassin parisien. Les gypse naturels peuvent avoir une qualité et un taux d'impuretés très différents d'une carrière à une autre ou d'un point à l'autre d'un gisement. On peut y retrouver des phases carbonatées (calcites, dolomites et magnésites) du quartz ou des argiles (sépioloite, muscovite).

– Les gypses de synthèse :

  Ces sont des sous-produits d'industrie de transformation (chimiques, centrales thermiques). Les désulfogypses sont produits à partir des fumées des centrales à charbon. Afin d'éliminer de celles ci les oxydes de soufre, les fumées sont traitées par un lait de chaux. Les gypses précipités présentent une granularité assez régulière, un bon état cristallin et un taux d'impuretés qui n'excède pas 5%. La reproductibilité des propriétés des plâtres produits ainsi peut être mieux assurée.

*Structure et morphologie des faces cristallines*

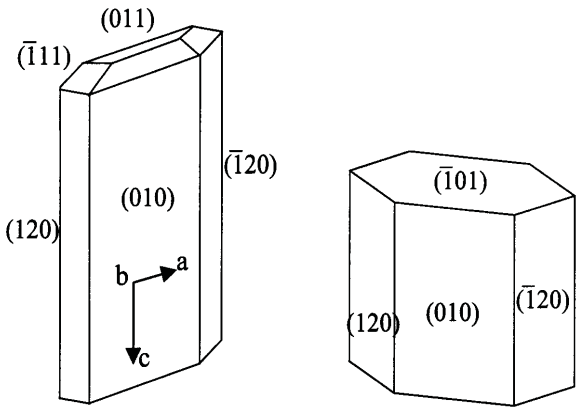


FIG. 1.3 – Schéma des faciès aciculaire et cube d'un cristal de gypse.

Le sulfate de calcium dihydrate cristallise dans le système monoclinique. La maille élémentaire choisie pour décrire la structure cristalline est ici celle proposée par DEJONG et BOUMAN [Jong and Bouman, 1939]. On retrouve deux types de faciès de cristaux de gypse (figure1.3). Le plus courant est le faciès aciculaire. L'autre faciès représenté sur la figure est celui dit "cube". Il est le fruit de la synthèse par orientateurs de cristallisation. Les faces en bout sont notées [$\bar{1}$01].

On y dénombre trois familles de faces schématisées sur la figure1.4.

– les faces en zones avec la direction d'allongement des cristaux, l'axe $c$, et indexés [010] et

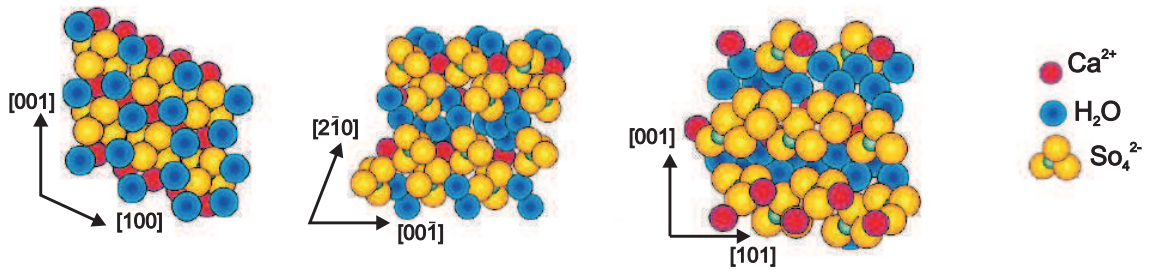


FIG. 1.4 – Structure de surface des deux faces d'équilibres du gypse [010] et [120] et et de la face de croissance forcée [$\bar{1}$11].

[120].

– les faces en bout indexées [$\bar{1}$11] ou [011].

Ces trois faces ont une structure et une composition différentes. La première couche de la face [010] est composée de molécules d'eau et d'ions sulfates positionnés plus en profondeur. La couche d'eau écrante les interactions avec la sous-couche d'ions sulfate. La face [120] est composée d'une première couche d'ions sulfate. des mesures AFM réalisées par l'équipe de Finot [Finot, 1997, Finot et al., 2000] montrent que l'interaction entre cette face et la pointe de l'AFM est significative. La face [$\bar{1}$11] est l'unique surface où le calcium apparaît en première couche, accompagné par des ions sulfate et des molécules d'eau. La force d'adhésion de cette face est faible.

### 1.1.2 Les fluidifiants

#### Les différentes familles

Les fluidifiants sont des polyélectrolytes organiques connus sous le nom de superplastifiants. Un fluidifiant est un adjuvant qui introduit dans un béton mortier ou coulis, peu avant sa mise en oeuvre, a pour fonction principale de provoquer un accroissement important de l'ouvrabilité du mélange. Les fluidifiants appartiennent à trois familles différentes. Les polycondensats de formaldéhyde et de mélamine sulfonée (PMS) représentés à la figure 1.5 et le polycondensats de formaldéhyde et de naphtalène sulfoné (appelé plus classiquement polynaphtalène sulfonate ou PNS) schématisé à la figure 1.5 représentent la prsur la figure génération de superplastifiants et restent largement utilisés dans l'industrie. Leurs caractéristiques sont leur grande rigidité et la présence de fonctions sulfonates. Le polyacrylate est un fluidifiant utilisé dans la dispersion de suspensions à faible force ionique 1.6. Un nouveau type de dispersant a vu le jour dans les années 90. Il est constitué d'une ou de plusieurs chaînes de polyglycols greffées sur des groupes

anioniques carboxyiques (PolycCarboxylate Polyoxyéthylène (PCP)), sulfoniques ou phosphoniques (PolyPhosphonate Polyoxyéthylène (PPP)). Ces deux fluidifiants sont schématisés sur la figure 1.6.

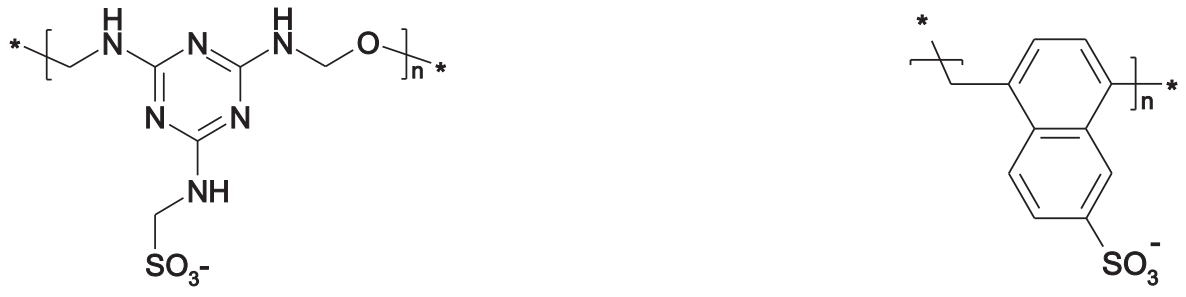


FIG. 1.5 – Motif d'un Polymélamine sulfonate (PMS) et d'un Polynaphtalène sulfonate (PNS)

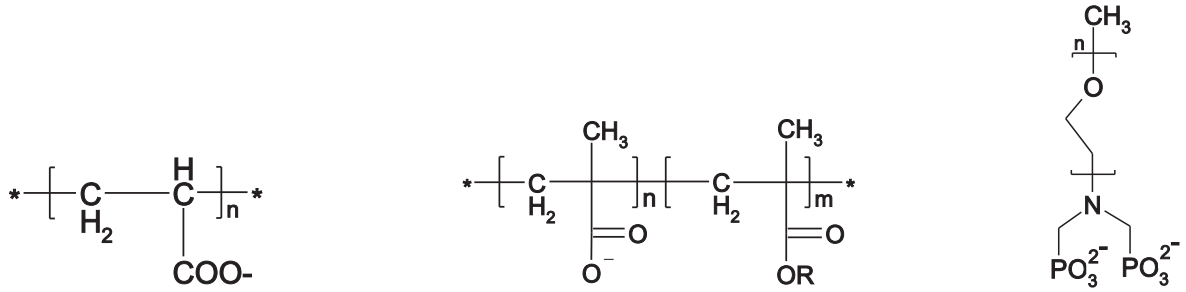


FIG. 1.6 – Motifs d'un Polyacrylate (PA), d'un Polycarboxylate Polyoxyéthylène (PCP) et d'un Polyphosphonate Polyoxyéthylène (PPP)

**L'innovation des fluidifiants**

L'industrie utilise de grandes quantités d'adjuvants chimiques afin d'améliorer les propriétés du plâtre.

L'utilisation des plastifiants date de l'antiquité quand les romains utilisaient le sang animal comme fluidifiant à leur béton de chaux et de pouzzolane.

Les fluidifiants ont été ajoutés dans la fabrication de béton pour la première fois au début des années 1930. A cette époque, la plupart des autoroutes américaines étaient constituées de trois voies et cela provoquait de nombreux accidents. Pour prévenir le conducteur il fut décidé de construire la voie centrale de couleur noire. Pour ce faire il fut rajouter du noir de carbone dans le béton. Seulement les propriétés mécaniques de ce béton furent désastreuses. La solution vint d'un additif, un sel de sodium de polycondensat de formaldhéyde sulfoné et de

naphtalène, qui améliora la dispersion du noir de carbone et du béton apportant des qualités, en terme de solidité, indéniables. Des dispersants de meilleurs marché furent développés, tel que le lignosulfonate.

C'est encore au Japon, après la seconde guerre mondiale, lors de la reconstruction de ce pays, dans les années cinquantes, que de nombreuses recherches furent lancées sur les fluidifiants. Le PNS fut ainsi développé par un groupe de chercheurs japonais et commercialisé en 1963. Les PMS furent développés en Allemagne et introduits sur le marché en 1964. Plus tard au début des années quatre-vingt, une nouvelle famille de superplastifiants est apparue les polyacrylates et les polycarboxylates. Ils ont fait l'objet ces dernières années de nombreuses études.

**Les caractéristiques des fluidifiants**

Les fluidifiants ne sont autres que des polymères chargés et, comme pour un polymère, on essaiera de déterminer leur masse moléculaire, leur indice de polydispersité, leur rayon de gyration mais aussi il faudra évaluer leur charge ionique, leur degré de dissociation et leur conformation.

*La masse moléculaire*

La plus importante donnée pour caractériser un polymère est sa sa masse molaire $M$. La masse molaire peut être calculée à partir du degré de polymérisation $P$ et de la masse molaire d'un monomère de la chaîne $M_u$ :

$$M = M_u.P \tag{1.4}$$

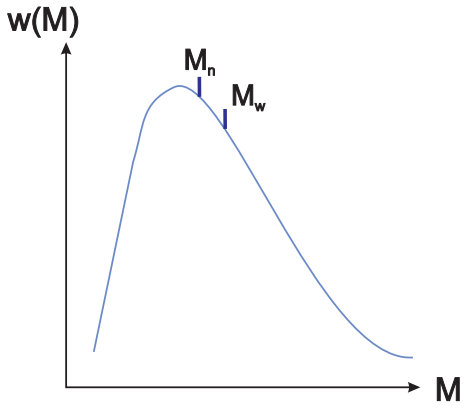


FIG. 1.7 – Schéma de la distribution de masse moléculaire avec la masse molaire moyenne en nombre $M_n$ et la masse molaire en masse $M_w$.

Dans la plupart des cas toutes les molécules de polymère n'ont pas le même degré de polymérisation dans un échantillon. Pour décrire exactement le degré de polymérisation d'un échantillon de polymère il sera nécessaire de déterminer la fraction $w(M)$ de chaque masse molaire $M$ dans l'échantillon comme le montre la figure 1.7. La masse molaire en nombre $M_n$ est la valeur moyenne de la masse molaire calculée à partir du rapport de la somme des masses molaires de toutes les molécules sur leur nombre :

$$M_n = \frac{\sum n_i.M_i}{\sum n_i} \tag{1.5}$$

La masse molaire en masse $M_w$ peut être déterminée si les fractions de chaque masse d'une molécule sont moyennées par la masse totale :

$$M_w = \frac{\sum m_i.M_i}{\sum m_i} = \sum w_i.M_i \tag{1.6}$$

La détermination d'une masse molaire moyenne ne donne pas d'information sur la forme et sur la largeur de la distribution de masse molaire. Pour en obtenir il faut s'intéresser au rapport $M_w$ sur $M_n$ que l'on appelle l'indice de polydispersité $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \tag{1.7}$$

*Les dimensions d'une macromolécule*

Les chaînes polymères prennent en solution diluée en première approximation une forme de pelote statistique. Chacune de ces pelotes statistiques possède un comportement dynamique avec de rapides changements statistiques de conformations. Cependant, il est possible de décrire les dimensions de la pelote statistique dynamique avec le rayon de gyration $R_G$ et la distance moyenne aux extrémités $\langle r^2 \rangle^{1/2}$. Ces grandeurs peuvent être calculées pour une pelote statistique non perturbée à partir des angles de liaisons, des longueurs et des facteurs stériques des monomères.

*La distance moyenne aux extrémités*

La distance aux extrémités $r_0$ d'une chaîne librement articulée décrit directement la distance absolue séparant les extrémités de la chaîne comme le montre la figure 1.8. Pour deux liaisons de longueurs $b$, la distance $r_{00}$ des extrémités peut être facilement calculée en utilisant l'angle de liaison $\tau$ :

$$r_{00}^2 = 2b^2 - 2b^2 cos\tau \tag{1.8}$$

Pour les N liaisons appartenant à la pelote statistique et un angle aléatoire $\tau$, le second terme s'annule. La distance moyenne aux extrémités pour toutes les conformations possibles

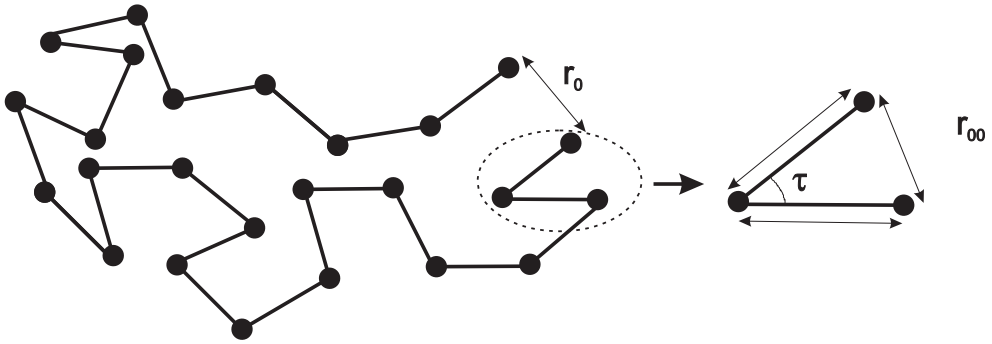


FIG. 1.8 – Schéma d'une chaîne polymère constituée de segments librement fixés possédant une distance aux extrémités $r_0$. La distance aux extrémités $r_0$ dépend de $r_{00}$, si l'angle de liaison $\tau$ n'est pas fixé, et b correspond à une longueur de liaison d'un monomère.

$\langle r_{00}^2 \rangle$ s'écrit :

$$\langle r_{00}^2 \rangle = Nb^2 \tag{1.9}$$

Cependant, dans une pelote statistique de polymère, tous les angles ne sont pas possibles. La rotation de la chaîne n'est pas libre elle est limitée à un certain angle de rotation $\theta$. Ainsi, la distance moyenne aux extrémités, $\langle r_0^2 \rangle$ peut être décrite par la relation suivante :

$$\langle r_0^2 \rangle = Nb^2 \Big(\frac{1 - cos\tau}{1 + cos\tau}\Big)\Big(\frac{1 - cos\theta}{1 + cos\theta}\Big) \tag{1.10}$$

La plupart des variables de l'equation 1.10 sont fixés pour un système polymère-solvant et peuvent être pris en compte par le rapport caractéristique $C_\infty$ :

$$\langle r_0^2 \rangle = C_\infty . Nb^2 \tag{1.11}$$

Ce rapport caractéristique $C_\infty$ prend en compte l'ensemble des facteurs de répulsion stérique qui réduisent les degrés de liberté de la chaîne polymère. Nous pouvons retrouver les rapports caractéristiques pour différents types de polymères dans le "Polymer Handbook" [Brandrup and Immergut, 1999

*Le rayon de gyration*

La distance moyenne aux extrémités n'est pas observable expérimentalement. En revanche le rayon de gyration est directement mesurable (par exemple par diffusion de lumière). Le rayon de gyration est corrélé à la distance entre extrémités par la relation suivante :

$$\langle r_0^2 \rangle = 6R_G^2 \tag{1.12}$$

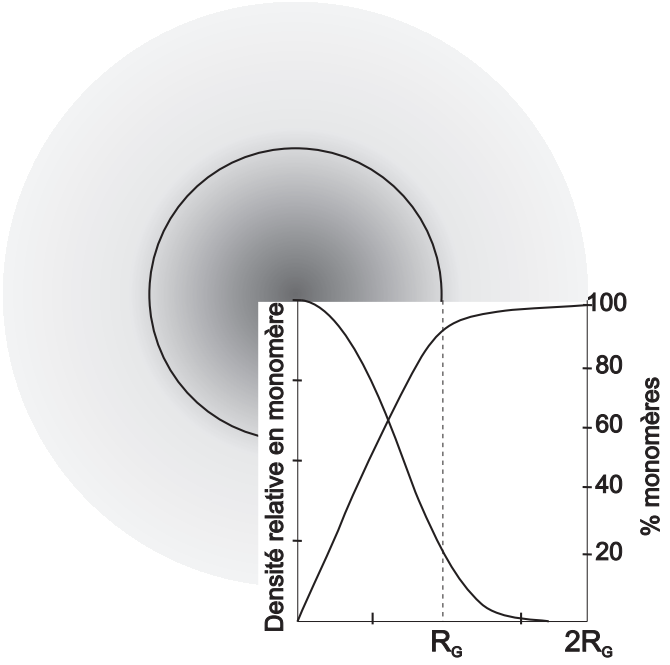


FIG. 1.9 – Représentation schématique de la densité relative en monomère d'une pelote statistique en solution en fonction de la distance du centre de gravité; 92% des monomères sont dans le rayon de gyration.

Le rayon de gyration est la distance moyenne de tous les points de masse d'un polymère depuis son centre de gravité. Ainsi, la densité de segment de polymère dans une pelote statistique est la plus élevée au centre de gravité puis décroît comme l'illustre la figure 1.9. La taille du polymère est influencée par les interactions de la chaîne de polymère avec les molécules de solvant qui l'entourent. La solvatation de la chaîne de polymère augmente le volume effectif de cette chaîne. d'autre part ces molécules de solvant qui protège les segment de polymère réduit l'interaction attractive ou répulsive avec ses segments voisins. Donc, le volume effectif d'une pelote statistique de polymère varie en fonction de la qualité du solvant. Le fait qu'un segment ne puisse pas pas prendre la place exacte d'un autre segment est lié au "volume exclu" d'un polymère en solution. Le rayon de gyration réel peut être calculé à partir du rayon de gyration mesuré dans les conditions idéales par l'intermédiaire du facteur d'expansion $\alpha$ spécifique pour chaque système polymère-solvant :

$$R_G = \alpha_{RG}.R_{G,\theta} \tag{1.13}$$

Les solvants pour lesquels $\alpha_{RG}$ est égal à l'unité sont appelés des solvants-theta. Les valeurs de $C_\infty$ listées dans le "Polymer Handbook" sont déterminés pour des systèmes-theta.

## 1.2 Le rôle du fluidifiant

La dispersion des particules solides dans une pâte cimentiaire ou plâtrière est foncièrement améliorée suite à l'ajout d'agents fluidifiants. Ils sont donc considérés comme de puissants dispersants. Naturellement les particules de plâtre ou les différentes constituants du ciments ont une tendance à s'agglomérer et à former de gros agrégats ce qui provoque une forte hausse de la viscosité de la pâte. Ces forces d'attractions, nommées les forces de van der Waals, contrôlent le système. Les fluidifiants vont agir sur la cohésion des agrégats. S'il est clair que leur efficacité dépend de l'adsorption sur les particules, il n'en reste pas moins vrai que les raisons physiques de ce phénomène de fluidification ne sont pas bien établies pour autant. De nombreux auteurs ont étudiés les mécanismes d'actions des fluidifiants [Ramachadran et al., 1998] [Flatt, 2002] [Mollah et al., 2000] [Collepardi, 1998] [Sakai and Daimon, 1999]. Deux mécanismes élémentaires de fluidification sont proposés :

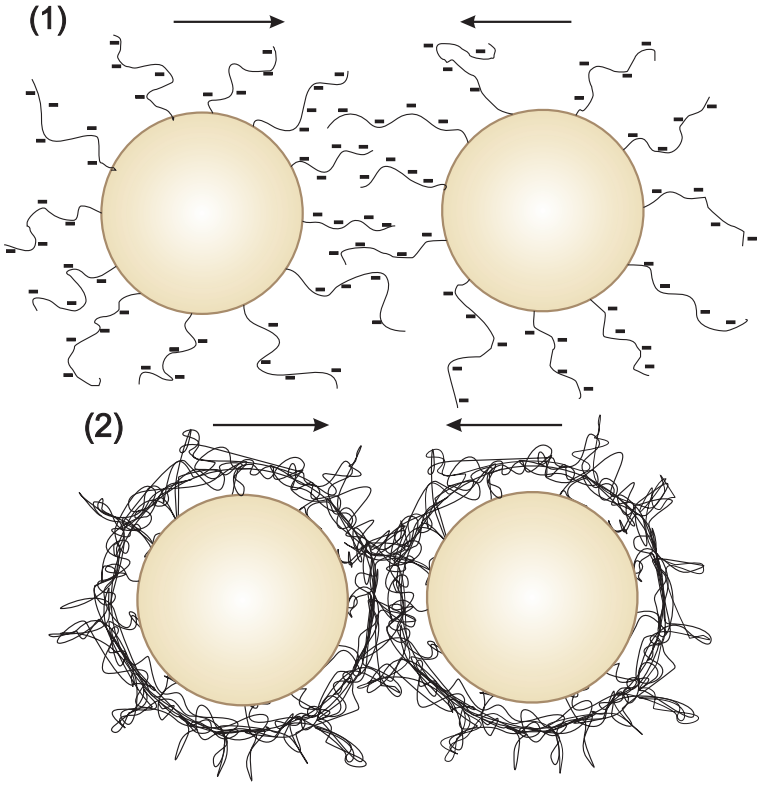


FIG. 1.10 – Schémas des différents types de stabilisation : (1) la répulsion électrostatique d'un polymère anionique adsorbé et (2) de la répulsion stérique d'un polymère adsorbé.

– L'adsorption des adjuvants augmente l'excès de charge électrique des particules et engendre des répulsions électrostatiques interparticulaires à longue distance. Lorsqu'un flui-

difiant s'adsorbe à la surface d'une particule de plâtre, ses sites actifs modifient la charge de surface de la particule comme le montre le schéma 1.10. L'évolution de la charge de surface permet de suivre l'adsorption des fluidifiants.

- Les molécules adsorbées forment une couche élastique dont le rapprochement est défavorisé pour des raisons stériques et entropiques. Ainsi, deux couches de polymère adsorbé rentrant en contact va induire des forces de répulsions d'origine stérique et entropique 1.10.

L'amplitude des effets stériques et électrostatiques dépend fortement du type des fluidifiant, de la nature de leurs sites actifs et de leurs masses molaires. Les familles des PNS et PMS agirait par effets électrostatiques principalement [Uchikawa et al., 1997] alors que les polycarboxylates joueraient par effet stériques par l'intermédiaire des greffons de polyglycol [Flatt, 2002]. Ces effets sont fortement atténués par la force ionique importante imposées dans ces milieux.

#### Influence de la polydispersité des fluidifiants

Geffroy et al. [Geffroy, 1997] ont étudié l'influence de polydispersité du polyacrylate sur la calcite. Il est ressorti de cette étude que que les masses molaires intermédiaires étaient préférentiellement adsorbées. la sélection est d'origine cinétique car ce sont les premières à s'adsorber. les plus petites complexent et précipitent, les plus grosses sont repoussées par les premières adsorbées.

#### Influence sur l'hydratation du plâtre

Les fluidifiants peuvent avoir une influence sur l'hydratation du plâtre. Domenech et al. [Domenech, 2002] ont étudié l'effet du polyacrylate sur la prise du plâtre. La fixation du polyacrylate à la surface des particules ralentie ou empêche (si la surface est entièrement recouverte) la nucléation de surface et donc l'hydratation du plâtre.

## 1.3 La stabilité colloïdale

Les particules au sein d'une suspension sont soumises à différents types d'interactions (Brownienne, colloïdale et hydrodynamique) à l'échelle mésoscopique. L'interaction dominante dépendra de paramètres externes à la suspension (température, taux de cisaillement, force de gravité), aux

particules (forme, taille, fraction volumique de la phase solide, densité) et au fluide interstitiel (composition, viscosité).

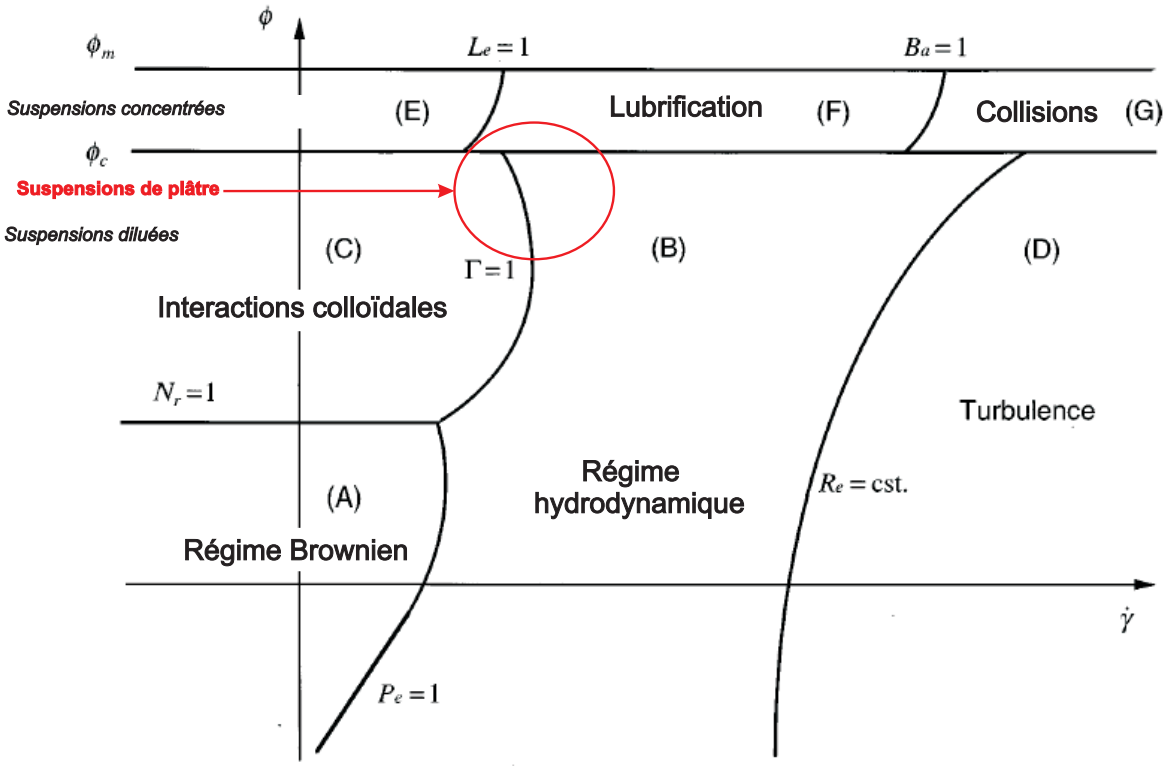


FIG. 1.11 – Diagramme de classement conceptuel des régimes rhéophysiques d'une suspension fonction du taux de cisaillement et de la fraction volumique solide en échelle logarithmique.

Coussot et Ancey [Coussot and Ancey, 1999a] ont dressé un diagramme de prédominance des différents régimes rhéologiques d'une suspensions de particules monodisperses exposé sur la figure 1.11. Ce diagramme résume les différents comportements et types d'interactions possibles en fonction du taux de cisaillement imposé à la suspension ($\dot{\gamma}$) et de sa fraction volumique. Ils supposent que tous les autres paramètres tels que la force ionique, le diamètre et la forme des particules, la géométrie des écoulements, la température, le coefficient de friction, la viscosité du fluide interstitiel, la densité des particules, les forces externes, et les conditions aux limites sont constantes.

Le domaine de concentration des suspensions plâtrières en terme de E/P (masse d'eau/masse de plâtre) est compris entre 0,5 et 0,75 ce qui correspond à des fractions volumiques de l'ordre de 30 à 45%. Nous nous situons à cheval entre des suspensions diluées et concentrées. Les particules de plâtres sont polydisperses et leur taille est comprise entre 300 $nm$ et 100 $\mu m$. Ainsi, elles ne

sont pas toutes aussi sensibles au mouvement Brownien ou aux forces hydrodynamiques.

### 1.3.1 Le mouvement Brownien

Une particule dans une suspension subit des collisions avec les molécules du fluide interstiticiel qui lui fournissent une énergie de $3/2k_BT$. Cette force donne à la particule un mouvement aléatoire. En l'absence de forces interparticulaires et dans un fluide illimité, le mouvement Brownien va augmenter la probabilité des paires de particules à se séparer. Cependant en raison des forces hydrodynamiques le déplacement de deux particules est dépendant l'une de l'autre [Russel et al., 1991]. La présence de forces attractives entre particules va modifier la dynamique des particules. Nous discuterons de l'importance relative de ces forces, principalement en écoulement où les forces hydrodynamiques sont prépondérantes.

### 1.3.2 Les forces hydrodynamiques

Les forces hydrodynamiques vont gouverner le système aux forts taux de cisaillement et d'autant plus rapidement que les particules seront de grande taille. Lors du rapprochement de deux particules Brenner [Happel and Brenner, 1965] donne une correction de loi de Stockes pour une particule qui se déplace vers une surface dans un fluide de viscosité $\eta_s$. Une expression simplifiée de l'équation de Brenner est possible lorsque la distance h (h=r-2a) entre les deux surfaces des particules est faible devant le rayon a des particules ($h/a \ll 1$) :

$$F = -6\pi\eta_s \frac{r}{h} V \tag{1.14}$$

Aux plus faibles taux de cisaillement les particules sont en interaction directe et forment une structure tridimensionelle. Les forces qui dominent sont les forces colloïdales que nous présentons dans les sous-chapitres suivants.

Il convient de définir le nombre de Peclet pour quantifier l'importance des forces hydrodynamiques sur le mouvement Brownien. Le nombre de Peclet, Pe, est le rapport entre le temps caractéristique du gradient de cisaillement ($1/\dot{\gamma}$) et le temps caractéristique du mouvement Brownien :

$$Pe = \frac{6\pi a^3 \eta_0 \dot{\gamma}}{k_B T} = \frac{a^2 \dot{\gamma}}{D} \tag{1.15}$$

où $D$ est le coefficient de diffusion de la particule.

Il peut aussi être interprété comme le rapport de l'énergie induite par le cisaillement sur l'énergie de l'activation thermique. Lorsque $Pe < 1$, les relaxations Browniennes dominent.

Lorsque $Pe > 1$, ce sont les forces visqueuses qui pilotent le système. Des simulations prédisent une rhéologie non Newtonienne [Barnes et al., 1987], lors du passage d'un régime à l'autre.

### 1.3.3 Les forces interparticulaires

Les particules colloïdales ont une forte tendance à s'agréger en clusters qui peuvent être compacts ou non, sous l'influence des forces attractives de Van der Waals omniprésentes. Le processus qui empêche phénomène cette agrégation et qui résulte d'une distribution homogène des particules sur l'ensemble de la suspension s'appelle la stabilisation. La stabilisation colloïdale nécessite la modification des surface de particules pour combattre les forces attractives. Nous allons discuter de ces interactions [Flatt, 2004].

#### Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals sont des interactions omniprésentes et elles engendrent de nombreuses conséquences dans la matière condensée. Elles sont la somme de trois forces [French, 2000] :

$$F_{vdW} = F_{Keesom} + F_{Debye} + F_{London} \tag{1.16}$$

**Les forces de Keesom**

Dans un système de deux dipôles permanents, l'interaction résultante des champs électriques créés est soit attractive lorsque les dipôles sont antiparallèles ou soit repulsive lorsque les dipôles sont parallèles. Lorsqu'on augmente la température, on augmente leur mouvement, perturbant leur alignement mutuel. Cela entraîne la disparition des forces de Keesom.

**Les forces de Debye**

Les forces de Debye dérivent de l'induction d'un moment dipôlaire dans le nuage électronique d'un atome ou d'une molécule voisine. Les moments dipôlaires (hautes fréquences) ainsi crées peuvent se coupler aux oscillations (basses fréquences) du dipôle permanent. Ces énergies dipôles permanent/dipôle induit représentent les forces de Debye. Ces forces sont indépendantes de la température et sont toujours attractives.

**Les forces de London**

Les forces de London résultent d'une interaction entre un dipôle temporaire sur une molécule et un dipôle induit sur une molécule voisine. Les forces de London sont des forces importantes dans les conditions expérimentales normales. Lors de l'interaction d'un grand groupe de

molécules, les forces de dispersion de London dominent les forces de Keesom et Debye. Cette théorie a été adaptée par Hamaker pour les particules colloïdales.

*La théorie d'Hamaker-théorie microscopique*

Les forces intraparticulaires à longue distance entre deux particules décrites par London conduisent à des forces attractives. La théorie microscopique est la première théorie à apporter une description des forces de description entre particules. L'énergie totale entre deux particules est la somme des énergies d'interaction de chacune des molécules de la particule avec l'autre particule. Chacune de ces interactions est elle même la somme des énergies d'interaction de cette molécule avec chacune des molécule de l'autre particule. Donc, la force finale est constituée d'un double somme des interactions d'une molécule avec chaque molécule de l'autre particule.

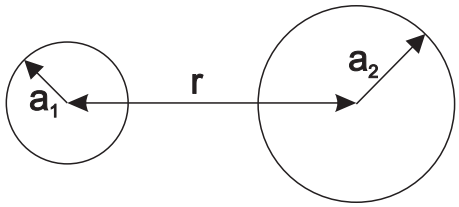


FIG. 1.12 – Deux particules sphériques de rayon respectifs $a_1$ et $a_2$ en interaction.

Pour deux particules sphériques de rayons $a_1$ et $a_2$ différents (cf. figure 1.12) l'énergie d'interaction s'écrit comme suit :

$$V_r = -AH(r, a_1, a_2) \tag{1.17}$$

avec $H(r, a_1, a_2$ défini tel que :

$$H(r, a_1, a_2) = \frac{1}{6}\left(\frac{2a_1a_2}{r^2-(a_1+a_2)^2} + \frac{2a_1a_2}{r^2-(a_1-a_2)^2} + ln\frac{r^2-(a_1+a_2)^2}{r^2-(a_1-a_2)^2}\right) \tag{1.18}$$

et $A$ la constante d'Hamaker déterminée par la relation :

$$A = \frac{3}{8}k_BT\sum_{m=0}^{\infty}{}'[N\alpha(i\xi_m) - \bar{N}\bar{\alpha}(i\xi_m)]^2 \tag{1.19}$$

Le signe $'$ indique que le terme en fréquence nulle a un préfacteur de 1/2, $N$, $\bar{N}$, $\alpha(i\xi_m)$, $\bar{\alpha}(i\xi_m)$, sont la densité en molécules et leur polarisabilité dans le solide et dans le fluide à la fréquence imaginaire pour laquelle :

$$\xi_m = m\frac{4\pi^2k_BT}{h} \tag{1.20}$$

avec $h$, la constante de Planck's, $k_B$ la constante de Boltzman, $T$ la température absolue.

Les limites de cette théorie est qu'elle suppose que chacun des dipôles d'une particule interagisse avec chacun des dipôles de l'autre particule sans aucune interaction des autres dipôles. Les effets de plusieurs corps, de retard et d'écrantage ne sont pas pris en compte.

*La théorie d'Hamaker-théorie des milieux continus*

La théorie des milieux continus prend en compte les fluctuations du champ électromagnétique, qui est induit par chaque particule. Ces champs s'étendent au delà des limites sous la forme de ondes progressives ou d'ondes stationnaires. Depuis le traitement de la théorie continue par Lifshitz [Lifschitz, 1956] il a été démontré que les ondes stationnaires pouvaient à elles seuls quantifier les forces de Van der Waals [Kampen et al., 1968]. Mahanty et Ninham [Mahanty and Ninham, 1976] ont réalisé une avancée indéniable dans le traitement de la théorie des milieux continus en décrivant ces interactions comme une série discrète de fréquences imaginaires à intervalles réguliers au lieu d'évaluer l'interaction sur l'ensemble du spectre électromagnétique. La description du potentiel d'interaction est associée à une géométrie particulière.

Pailthorpe [Pailthorpe and Russel, 1982] et Russel [Russel et al., 1991] ont proposé un algorithme donnant donnant avec une bonne précision le potentiel de Van der Waals. La constante d'Hamaker effective est calculée comme suit :

$$A_h = \frac{3}{2}k_BT\sum_{m=1}^{\infty}(\frac{\xi_m}{\xi_c})^2\int_1^{\infty} dp\ p\ Ln\left[\left(1-\left(\frac{S_1\varepsilon_0-p\varepsilon_1}{S_1\varepsilon_0+p\varepsilon_1}\right)^2 exp(-\frac{\xi_m}{\xi_c}p)\right)\times\left(1-\left(\frac{S_1-p}{S_1+p}\right)^2 exp(-\frac{\xi_m}{\xi_c}p)\right)\right] \tag{1.21}$$

avec $\xi_c = c/2h\sqrt{\varepsilon_0}$, $S_1 = p^2 - 1 + \varepsilon_1/\varepsilon_2$, $\varepsilon_j = \varepsilon_j(i\xi_m)$ est la réponse diélectrique qui dépend du matériaux $j$ (0 pour le fluide et 1 pour le solide), $c$ est la vitesse de la lumière, $h$ la distance du plus proche contact entre les sphères.

Pour un séparation nulle, la constante d'Hamaker qui est la constante non retardée se calcule efficacement à partir de la relation ci-dessous [Bergstrom, 1997] :

$$A_0 = \frac{3}{8}k_BT\sum_{m=0}^{\infty}{}'\sum_{m=0}^{\infty}\frac{\Delta^{2s}}{s^3} \tag{1.22}$$

avec :

$$\Delta = \frac{\varepsilon(i\xi_m)-\bar{\varepsilon}(i\xi_m)}{\varepsilon(i\xi_m)+\bar{\varepsilon}(i\xi_m)} \tag{1.23}$$

A l'aide de la théorie des milieux continus, en intégrant l'équation 1.21, Flatt [Flatt, 2004] a calculé la constante d'Hamaker en utilisant la méthode de Romberg pour différents types de

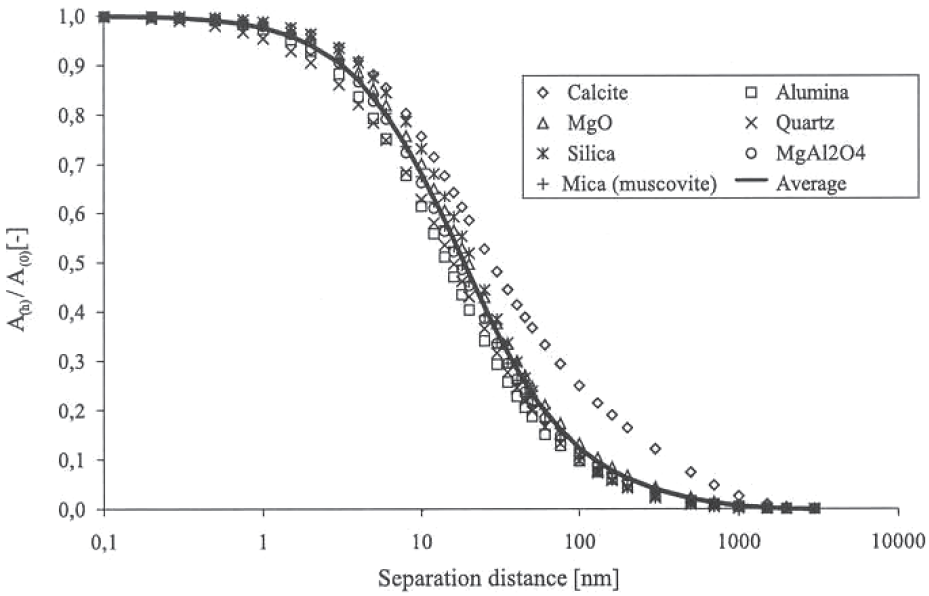


FIG. 1.13 – Retard de la constante d'Hamaker écrantée pour différents types de minéraux.

minéraux (calcite, magnésite, silice, muscovite, alumine, quartz, spinelle). Les valeurs normalisées par la valeur à séparation nulle (constante d'Hamaker non retardée) sont exposés sur la figure 1.13. Excepté la calcite, toutes les courbes sont extrêmement similaires. Ces résultats montrent qu'au delà de quelques nanomètres la variation de la constante d'Hamaker retardée varie très légèrement. Nous pouvons considérer que l'effet retard est négligeable si l'on ne dépasse pas ces quelques nanomètres. Donc, pour les calculs à venir nous prendront en compte la constante d'Hamaker non retardée.

### Les forces électrostatiques

Lors du contact des particules de plâtre dans la solution, la couche supérieure des cristaux va se dissoudre pour libérer des ions qui vont créer des charges à la surface des particules. L'existence de ces charges de surface entraîne directement la création d'une "contre-charge" pour maintenir un équilibre électrique du système. Ces charges vont générer des interactions attractives ou répulsives selon la nature des charges et leur distribution. Une description de cette distribution est apportée par le modèle de Goüy Chapman [Gouy, 1910] [Chapman, 1913] et schématisée sur la figure 1.14.

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

– les ions sont assimilés à des charges ponctuelles.

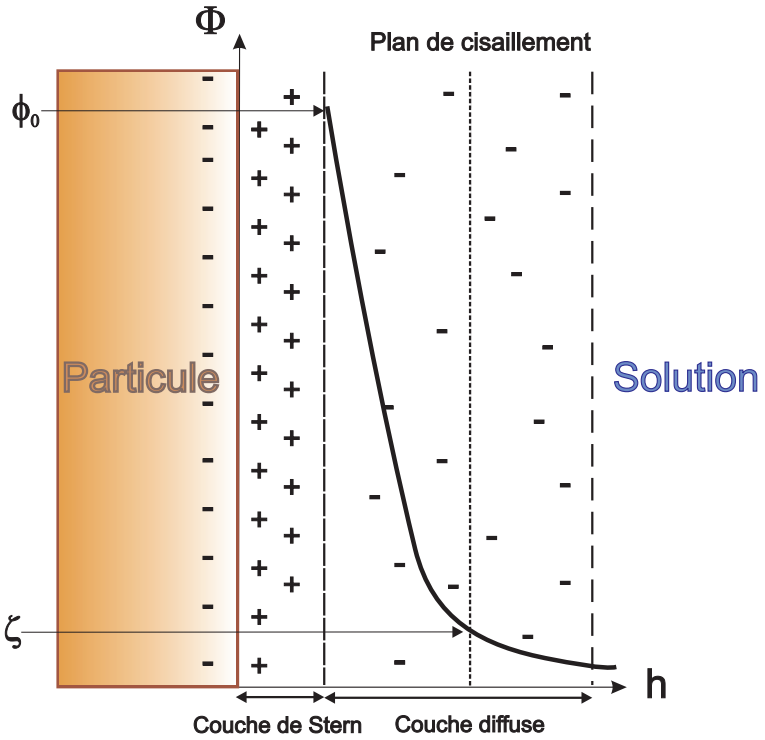


FIG. 1.14 – Schéma de la double couche de Goüy-Chapman.

- la concentration des ions est suffisamment faible pour pouvoir négliger leur interaction
- la charge de surface $\sigma_0$ est répartie uniformément.
- la permittivité du milieu $\varepsilon$ est uniforme dans tout le volume.

Deux équations fondamentales traduisent l'équilibre du système :

- l'équation de Poisson qui relie le potentiel électrostatique $\phi$ et la densité de charge spatiale $\rho$ en un point donné :

$$\nabla^2\phi = -\rho \setminus \varepsilon \tag{1.24}$$

avec $\rho = \sum n_i Z_i e$

$n_i$ : concentration de l'espèce ionique i

$Z_i e$ : la charge de l'ion d'espèce i

- l'équation de Boltzmann décrit la distribution des espèces ioniques dans la couche diffuse :

$$n_i = n_i^0 exp(-Z_i e\frac{\phi}{kT}) \tag{1.25}$$

avec $n_i^0$ : valeur de $n_i$ pour $\phi = 0$

k : la constante de Boltzmann

T : la température absolue.

La combinaison des deux équation donne :

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{e}{\varepsilon}\sum n_i^0 exp\left(-Z_i e\frac{\phi}{kT}\right) \tag{1.26}$$

Cette équation a pour solution en supposant l'approximation de Debye-$Hükel$ $\phi_0 \ll kT/Z_i e$ :

$$\phi = \phi_0 exp(-\kappa h) \tag{1.27}$$

où

$$\kappa = \left[\frac{\sum n_i^0 Z_i^2}{\varepsilon kT}\right]^{1/2} \tag{1.28}$$

$\kappa^{-1}$, appelée longueur de Debye, correspond à l'épaisseur de la double couche. Ce modèle des phénomènes électriques aux interfaces des particules est fondé sur des hypothèses non-vérifiées très près de la surface. On peut en plus approximer les contre-ions par des charges ponctuelles, de plus la permittivité électrique change du fait de l'orientation des molécules d'eau par le champ électrique important au voisinage de la paroi.

**Surface plane**

Pour une surface plane la force répulsive par unité de surface prend la forme suivante :

$$F = 64 k_B T n_i tanh^2(\phi_0/4) exp(-\kappa h) \tag{1.29}$$

Cette équation n'est valide que si la distance h de séparation des deux surfaces est grande par rapport à la longueur de Debye.

**Surface sphérique**

Pour une surface sphérique la force répulsive prend la forme suivante :

$$F = \pi\varepsilon\left(\frac{k_B T}{eZ_i}\right)^2 \phi_0^2 \frac{1+\kappa(h+2a)}{(h/2a+1)^2} exp(-\kappa h) \tag{1.30}$$

Si on suppose le potentiel constant, l'énergie potentielle s'écrit :

– pour les valeurs $\kappa a > 5$ en utilisant la procédure de Derjaguin :

$$V = 2\pi\varepsilon a \phi_0^2 ln(1 + exp(-\kappa h)) \tag{1.31}$$

– pour les valeurs $\kappa a < 5$ la procédure de Derjaguin n'est plus valide. On utilise la procédure de Verwey et Overbeek qui donne l'expression suivante :

$$V = 2\pi\varepsilon a\phi_0^2 exp(-\kappa h) \tag{1.32}$$

Pour les deux types de surface, la portée des potentiels est fortement influence par la concentration ionique en solution. Plus la concentration ionique est importante, plus la portée des interactions électrostatiques diminue.

Le potentiel de surface peut être estimé par le potentiel zeta ($\zeta$) qui représente le potentiel électrostatique au début ou très proche du début de la couche diffuse.

### 1.3.4 Les forces liées aux polymères adsorbées

**Les forces stériques**

Les polymères adsorbés à la surface d'une particule induisent une force de répulsion lorsqu'elle rentre en contact avec une seconde particule stabilisée de la même manière. La couche de polymère se comporte comme un amortisseur. Lors du rapprochement des deux particules soumises aux forces attractives de van der Waals le "bumper" se déforme. Cette déformation génère une force de rappel élastique qui tend à écarter les particules entre elles. L'origine de l'élasticité de ce bumper est de nature entropique.

L'adsorption du polymère est rendue possible si l'interaction particule polymère est supérieure à la perte entropique de la chaîne sinon le polymère se désorbe. Le nombre de liaisons polymère particule facilite l'adhésion d'une chaîne. Quelques liaisons peuvent suffire à l'adsorption du polymère.

*L'approche thermodynamique*

Il est possible de prédire le profil de densité de segment (le nombre de segments par unité de volume comme une fonction de la distance de la surface) soit en générant des configurations de polymère par la méthode de Monte Carlo, soit en considérant différents réseaux modèles constitué d'une molécule de solvant ou d'un segment polymère. Le phénomène de stabilisation colloïdale par des effets stériques peut s'expliquer d'un point de vue thermodynamique. L'approche de deux surfaces de particules recouvertes d'une couche de polymère adsorbé est possible si il y a compression ou interpénétration de chaînes de polymère. Lorsque les couches de polymère s'interpénètrent le profil de densité de segments change provoquant une variation de l'entropie du système. Simultanément des variations enthapiques interviennent liés à l'interaction des segments de polymère avec les molécules de solvant. La variation de l'énergie libre

$\Delta G$ s'écrit alors :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{1.33}$$

où H est l'enthalpie, T la température absolue et S l'entropie. On peut parler de stabilisation entropique et enthalpique.

$\Delta G$ peut prendre des valeurs nulles positives ou négatives. Si $\Delta G$ est négatif, les particules vont flocculer par l'intermédiaire des chaînes de polymère. Si $\Delta G$=0, tout se passe comme si le polymère n'existait pas. Si $\Delta G$ est positif, les particules sont stabilisées.

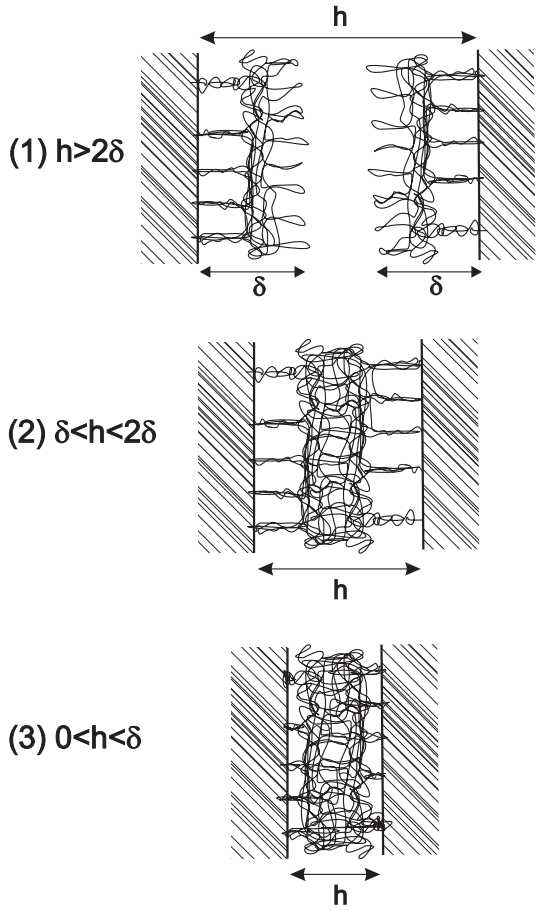


FIG. 1.15 – Schéma des trois domaines d'approche de deux plans stabilisés de façon stérique : (1) le domaine de non interpénétration ($2\delta < h$), (2) le domaine d'interpénétration ($\delta < h < 2\delta$), (3) le domaine d'interpénétration et de compression ($h < \delta$).

Pour l'approche de deux particules on met en évidence trois différents régimes schématisés sur la figure 1.15 :

– Le domaine de non-interpénétration où où les particules sont tellement éloignées que la

distribution de segment du polymère adsorbé n'est pas affecté.

- Le domaine d'interpénétration dans lequel les segments de polymère adsorbé pénètre l'un dans l'autre. En bon solvant, l'énergie libre augmente donc les particules sont répulsives. En mauvais solvant l'énergie libre diminue , les particules s'attirent.
- Le domaine d'interpénétration et de compression dans lequel les particules sont tellement proches les unes des autres que les couches de polymères sont comprimées produisant une énergie de répulsion élastique due à l'apparition d'une pression osmotique.

L'énergie libre lors de l'approche évolue en fonction du domaine dans lequel on se trouve. Pour le domaine de non penetration $\Delta G$=0 et les particules de subissent aucune force. La variation d'énergie libre lors de l'approche de particules recouvertes a été étudiée par Napper [Napper, 1983]. La contribution dominante dans le domaine d'interpénétration provient de l'énergie libre de mélange entre les couches de polymère. Dans le domaine d'interpénétration et de compression en plus de l'énergie de mélange on doit ajouter une contribution élastique due à la compression. D'après la théorie de Flory-Huggins l'entropie de mélange de $n_1$ molécules de solvant avec $n_2$ molécules de polymère est donné par la relation :

$$\Delta S_M = -k(n_1 lnc_1 + n_2 lnc_2) \tag{1.34}$$

où $c_1$ et $c_2$ sont les fractions volumiques de solvant et de polymère respectivement.

L'enthalpie de ménage est donné par :

$$\Delta H_M = n_1 c_2 \chi kT \tag{1.35}$$

où $\chi$ est le paramètre de Flory-Huggins exprimant la qualité du solvant (si $\chi < 1/2$ on est en bon solvant, si $\chi > 1/2$ on est en mauvais solvant), $\chi kT$ représente l'énergie libre associée au transfert d'une molécule de solvant du polymère pur à la solution de polymère dont la fraction volumique est $c_2$.

Si, on intègre sur tout le volume $\Delta G$ s'exprime comme suit :

$$\Delta G_M = kT \frac{V_2^s}{V_1}(1/2 - \chi)P(h) \tag{1.36}$$

avec $V_2^s$ est le volume occupé par les segments, $V_1$ le volume occupé par le solvant et P(h) la densité de segment de polymère.

*Expressions des énergies d'interaction stériques*

Napper a déduit une expression de l'énergie potentielle d'interaction stérique pour des particules sphériques avec une couche de polymère adsorbé :

- Dans la zone d'interpénétration ($\delta < h < 2\delta$) : nous employons l'équation 1.36 pour décrire les interactions de mélange entre les deux couches de polymères qui rentrent en interaction :

$$U_{sterique,melange} = \frac{32\pi akT}{5\nu_1\delta^4}\phi_a^2(1/2-\chi)(\delta-\frac{h}{2})^6 \tag{1.37}$$

  où $\nu_1$ est le volume molaire du liquide de dispersion, $\phi_a$ est la fraction volumique de la couche de polymère adsorbée et $\chi$ le paramètre de Flory.
- Dans la zone d'interpénétration+compression ($0 < h < \delta$) : les contributions élastiques dominent. L'énergie potentielle totale est la somme du terme de mélange, $U_{sterique,melange}$, et du terme élastique, $U_{sterique,elastique}$.

$$U_{sterique,elastique} = \frac{2\pi akT\rho}{M_a}\delta^2\phi_a\left[\frac{h}{\delta}ln(\frac{h}{\delta}(\frac{3-h/\delta}{2})^2) - 6ln(\frac{3-h/\delta}{2}) + 3(1-\frac{h}{\delta})\right] \tag{1.38}$$

  où $\rho$ est la densité du polymère et $M_a$ la masse moléculaire de l'espèce adsorbé.

Vincent et al. [Vincent et al., 1986] en adoptant l'esprit de l'approche de Napper a exprimé cette énergie stérique pour différents profils de segments : linéaire, pseudo-homopolymère et pseudo-tails.

Yoshioka et al. [Yoshioka et al., 1997] ont étudié l'énergie potentielle d'interaction stérique des polycarboxylates. Ils ont mis en évidence une forces de répulsion pour des particules de charge de surface nulle, recouvertes d'un couche de polymère. L'énergie potentielle s'écrit alors :

$$V_{sterique} = (2\pi)^{5/2} < r_0^2 >^{3/2} (\nu)^2(\alpha-1)aSkT \tag{1.39}$$

où

$\nu$ est le nombre de chaînes de polymère adsorbées par unité de surface

$\alpha$ leur coefficient d'expansion

S est la fonction de distribution de densité des segments de chaînes et de la distance minimale de séparation entre particules sphériques.

Yoshioka [Yoshioka et al., 1997] a aussi a montré que les forces électrostatiques étaient négligeables devant les répulsions stériques et que la stabilité de la suspension s'améliorait lorsque l'on augmentait l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée.

Uchikawa et al [Uchikawa et al., 1997] ont également mis en évidence l'importance des forces stériques générées par un fluidifiant sur des particules de ciment. Leur étude montre que l'ajout

de fluidifiant dans une pâte de ciment frais génère des forces de répulsion. Cependant, il n'y a pas de corrélation constante entre le potentiel zeta des particules et la fluidité de la suspension. Ainsi d'autres forces que les forces électrostatiques sont à l'origine de la baisse de viscosité. Il s'agit des forces stériques.

La théorie développée par de Gennes [de Gennes, 1987] donne aussi une expression de la force due à l'interpénétration des couches de polymère. Elle suppose une conformation en brosse ou en peigne du polymère adsorbé. Ce modèle donne de bonne corrélations avec les mesures de force de surface et son utilisation est croissante [Yoshioka et al., 1997]. La force stérique croît progressivement dès $h = 2\delta$ jusqu'à tendre vers l'infini lorsque $h = \delta$ :

$$F_{sterique} = 2\pi\frac{3}{5}a\frac{kT}{s^2}(\frac{2\delta}{h}^{5/3} - 1) \tag{1.40}$$

où s est la distance centre à centre entre deux champignons voisins.

**Les forces électrostatiques**

L'adsorption de polymère ionique sur les surface des particules modifie la charge ou potentiel de surface. Les fluidifiants présentés possèdent tous des sites actifs négatifs (fonctions carboxyliques, phosphoniques, sulfoniques), ce sont des polyélectrolytes anioniques, leur adsorption induit un potentiel zeta négatif à la surface du ciment [Sakai and Daimon, 1995] ou du plâtre [Dupont et al., 1991]. Ce potentiel normalement est supérieur au potentiel de la particule intial. Ainsi, la répulsion électrostatique se trouve augmentée.

**Energie totale d'interaction**

Derjaguin, Landau, Verwey et Overbeek ont développé une théorie connue sous le nom de DLVO [Evans and Wennerstrom, 1999]. Cette théorie explique la stabilité colloïdale comme étant la somme d'interactions attractives, l'interaction de van der Waals, et d'interactions répulsives, l'interaction électrostatique. Le modèle DLVO fait l'hypothèse que ces énergies sont additives :

$$V_{total} = V_A + V_R \tag{1.41}$$

Par extension, en maintenant le principe d'additivité des énergies, dans un système stabilisé de façon électrostérique, l'énergie interparticulaire totale s'écrit comme :

$$V_{total} = V_{vdW} + V_{elect} + V_{sterique} \tag{1.42}$$

avec $V_{vdW}$ étant l'énergie de van der Waals, $V_{elect}$ l'énergie de répulsion électrostatique et $V_{sterique}$ l'énergie stérique.

### 1.3.5 Les forces liées aux polymères non-adsorbés

**Air entraîné**

Lors de l'ajout de fluidifiant dans la suspension de particules de plâtre, une partie de la quantité non adsorbée à la surface des particules va rester en solution. Le dispersant va diminuer la tension de surface de la phase liquide et faciliter la pénétration de bulles d'air dans la suspension. Ces bulles d'air peuvent modifier les propriétés rhéologiques de la suspension.

**Flocculation par déplétion**

Lorsque deux particules s'approchent, le polymère libre du liquide interstitiel est comprimé au lieu d'interagir avec la surface et va être exclu de l'espace interparticulaire. Un gradient de concentration est généré entre cette zone et le reste du bulk ce qui provoque l'attraction des particules et donc une flocculation.

### 1.3.6 La sédimentation

Dans un liquide Newtonien toutes les particules ont tendance à sédimenter sous l'action de la gravité. Trois forces rentrent en jeu dans lors de la sédimentation : la force de gravité (mg), la poussée engendré par le fluide déplacé (m'g), les forces de friction $f_v$ et les forces de friction entre particules.

A l'état stationnaire pour une particule sphérique la vitesse de sédimentation s'écrit alors :

$$V = \frac{2(\rho_P - \rho_S)ga^2}{9\eta} \tag{1.43}$$

où $\rho_P$ est la masse volumique du fluide et $\rho_S$ la masse volumique des particules. La vitesse de sédimentation est proportionnelle au carré de la taille de la particule. Pour les suspensions concentrées, la sédimentation est également affectée par les interactions hydrodynamiques engendrées par les particules voisines. La vitesse moyenne de sédimentation $< V >$ pour de telles suspensions peut être décrite par une expression de la forme :

$$< V >= V_0(1 + \alpha\phi + \beta\phi^2 + o(\phi^{3)} \tag{1.44}$$

où $V$ est la vitesse de sédimentation d'une particule isolée, $\alpha = -6,55$ déterminé pour des particules sphériques [Batchelor, 1972].

## 1.4 Modèles des grandeurs rhéologiques $\tau_y, G', \eta$

Les propriétés d'un fluide structuré peuvent se révéler lorsqu'on lui applique une perturbation. Son comportement lié à son auto-réarrangement va nous informer sur sa structure qui est partiellement altérée par l'ajout du fluidifiant. Ce dernier va modifier la viscosité, le module élastique et la contrainte seuil de la suspension. Ces données macroscopiques seront un levier pour la compréhension des phénomènes de fluidification. Notre travail sera de relier les mesures rhéologiques aux forces interparticulaires afin d'établir un lien entre la rhéologie macroscopique et la microstructure de notre fluide. La nature des forces interparticulaires détermine la structure colloïdale (structure cristalline pour des forces répulsives à longue portée, floculation pour des forces attractives...) et à fortiori le comportement de la suspension sous écoulement.

### 1.4.1 Régimes de concentration

Nous devons distinguer une suspension diluée d'une suspension concentrée schématisée sur la figure 1.16. A faible concentration, c'est à dire en milieu dilué, le mouvement Brownien prédomine devant les forces hydrodynamiques et interparticulaires. Lorsque la concentration en particules augmente, le rôle des forces hydrodynamiques et interparticulaires devient prépondérant. Dans un système dilué la distance entre les surfaces des particules est grande comparée à la portée des forces interparticulaires, qu'elles soient hydrodynamiques ou de surface. Le mouvement Brownien a été étudié théoriquement par Einstein [Einstein, 1956] pour des particules isolées.

L'augmentation de la concentration en particules entraîne une diminution d'espace libre pour chaque particule. La probabilité d'une interaction entre particules augmente. Les forces hydrodynamiques et de surface jouent un rôle de premier plan. Ce sont ces forces qui vont déterminer les propriétés du système, telles que sa structure dans l'espace ou ses caractéristiques d'écoulement. A partir d'une certaine concentration en particules nous arrivons à un régime dans lequel les distances interparticulaires deviennent petites par rapport au rayon des particules, chaque particule interagit avec ses nombreuses voisines. Ce sont les forces de courtes portées qui vont conditionner l'organisation structurelle du système. L'espace libre entre particules devient très faible, les particules ne peuvent subir que des mouvements de faibles amplitudes, inférieure au rayon des particules. Le système se comporte comme un solide possédant une réponse élastique. De tels systèmes sont considérés comme des "suspensions solides".

Entre les deux types de suspensions antagonistes, suspensions diluées et suspensions solides, il existe les suspensions concentrées. Dans ce cas, la fraction volumique est suffisamment élevée

pour que les interactions hydrodynamiques et de surface jouent un rôle prépondérant dans les propriétés du système. Cependant, la distance interparticulaire est du même ordre de grandeur que la taille des particules. Les particules peuvent donc diffuser, quoique lentement, et le système montre une dépendance temporelle.

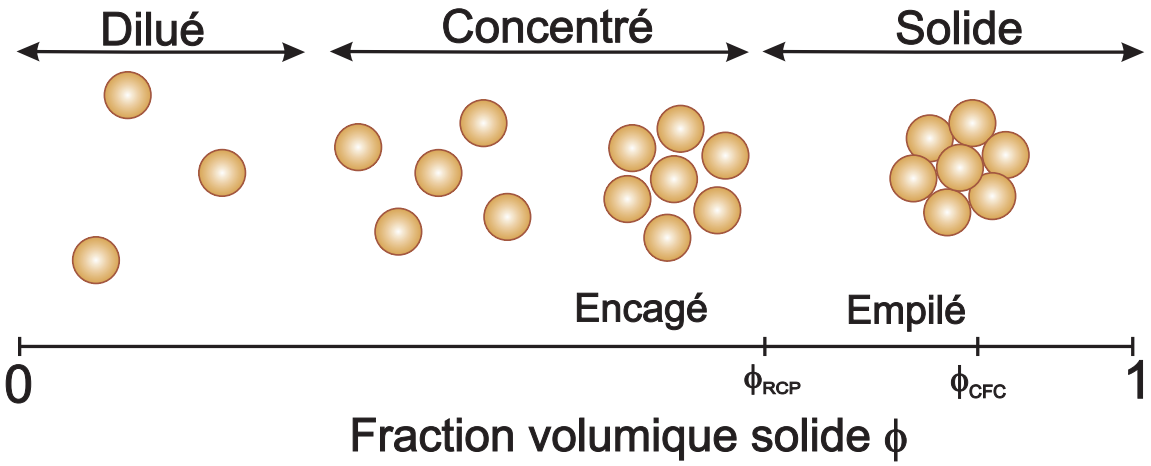


FIG. 1.16 – Diagramme en 2D de la distribution des particules dans une dispersion de sphères dures. Les fractions volumiques auxquelles interviennent des transitions sont la fraction d'empilement aléatoire $\phi_{RCP} = 0.637$ et l'empilement cristallin de type cubique à faces centrées $\phi_{CFC} = 0.74$ .

On peut donc considérer trois type de régime :

- suspension diluée : organisation aléatoire des particules qui diffusent librement.
- suspension concentrée : organisation lâche des particules.
- suspension solide : organisation forte des particules.

Quelque soit la suspension, le premier pas pour interpréter ses propriétés consiste à étudier l'organisation des particules dans l'espace. Dans cette optique, on s'interesse à la fonction de distribution de paires, g(R).

Considérons un système contenant $N_p$ particules dans un volume V. La densité moyenne en nombre s'écrit :

$$\rho_0 = N_p/V \tag{1.45}$$

Cependant, si l'on regarde à l'échelle microscopique on peut obtenir la distribution des particules autour d'une particule comme l'illustre la figure 1.17. Au voisinage immédiat de la particule centrale (noire), il existe un espace dans lequel la densité en particules est nulle. On remarque aussi qu'en fonction de r le nombre de particules compris dans l'épaisseur dr varie. On défini alors $\rho(r)$ la densité en nombre qui varie en fonction de r et qui décrit radialement

la distribution en particules. Cette fonction possède deux valeurs limites :

$$lim_{R \to 2R_m} \rho(R) = 0 \tag{1.46}$$

et

$$lim_{R \to \infty} \rho(R) = \rho_0 \tag{1.47}$$

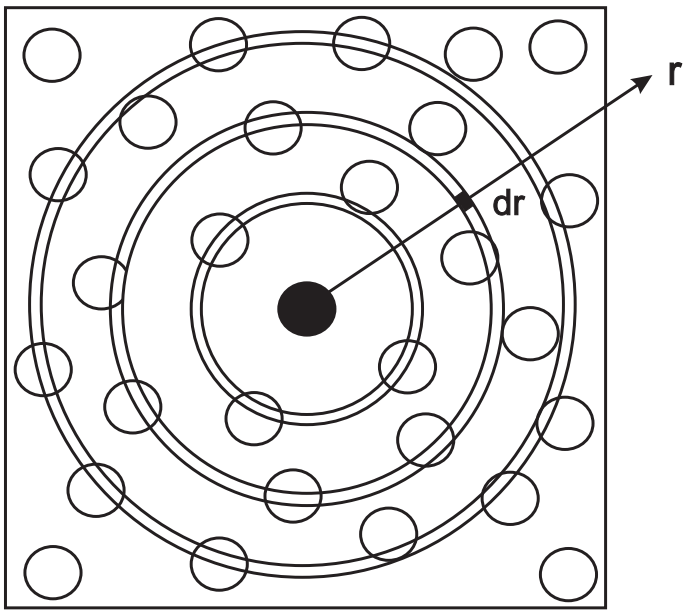


FIG. 1.17 – Schéma représentant d'un point de vue microscopique de la distribution de particules autour d'une particule centrale.

La fonction de distribution de paire, g(R), peut s'écrire alors comme :

$$g(R) = \frac{\rho(R)}{\rho_0} \tag{1.48}$$

Nous retrouvons les valeurs de g(R) aux limites suivantes :

$$lim_{R \to 2R_m} g(R) = 0 \tag{1.49}$$

$$lim_{R \to \infty} g(R) = 1 \tag{1.50}$$

Une caractéristique de g(R) est qu'elle peut être directement reliée au potentiel $\phi(R)$ à une force moyenne agissant entre particules :

$$g(R) = exp(-\phi(R)/kT) \tag{1.51}$$

### 1.4.2 Caractérisation de comportements rhéologiques

La majeure partie des suspensions colloïdales peut être décrites par quelques écoulements simples. Nous pouvons caractériser une mesure rhéologique standard et sa réponse associée de type solide et fluide. Les premiers travaux sur la viscoélasticité s'appuyaient sur la notion selon laquelle le matériau est généralement la combinaison d'un fluide Newtonien et un solide qui répond à la loi de Hook (type élastique). Plus précisément, lorsqu'une sollicitation leur est imposée pendant une durée très courte, leur réponse est essentiellement élastique, c'est à dire que la déformation résultante est proportionnelle à la force appliquée. Lorsque la sollicitation est imposée pendant une durée très longue, sa réponse est essentiellement visqueuse, c'est à dire qu'il se déforme de manière irréverssible. La viscoélasticité des dispersions concentrés résulte d'un phénomène physique spécifique. Les particules prises dans les puits de potentiels locaux ne sortent que si une énergie suffisante est fournie, ce qui provoque un écoulement au niveau macroscopique, le matériau se comporte alors comme un fluide visco-élastique ; avant l'écoulement la matériau se comporte comme un solide, on parle alors de solide viscoélastique ; au cours de l'écoulement une fraction de particules peut emmagasiner de l'énergie élastique sans toutefois sortir des puits de potentiels dans lesquels elles se trouvent.

Afin de rendre compte ce phénomène de viscoélasticité il suffit de solliciter la suspension à un cisaillement oscillant de type :

$$\gamma = \gamma_0 sin(\omega t) \tag{1.52}$$

où $\gamma_0$ et $\omega$ sont respectivement l'amplitude de la déformation et la fréquence imposées.

En régime établi la contrainte enregistrée est de la forme :

$$\tau = \tau_0 sin(\omega t + \varphi) \tag{1.53}$$

où $\tau_0$ est l'amplitude de la contrainte résultante et $\varphi$ de déphasage entre la contrainte et la déformation. On peut alors définir le module complexe comme la somme du module élastique et le module visqueux :

$$G^* = G^{'} + iG^{''} \tag{1.54}$$

où $G^*$ est le module complexe avec :

$$G^{'} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} cos\varphi \tag{1.55}$$

$$G^{''} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} sin\varphi \tag{1.56}$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $\mu$ Fluide Visqueux | $G$ Solide Elastique | $\eta_0$, $\eta_1$, $G_1$ Fluide viscoélastique | $G_2$, $\eta_1$, $G_1$ Solide viscoélastique |
| Cisaillement constant | $\eta=\mu$ | $\eta=\infty$ | $\eta=\eta_0$ | $\eta=\infty$ |
| Oscillations à petites amplitude | $\eta'=\mu$<br>$G'=0$ | $\eta'=0$<br>$G'=G$ | $\frac{\eta'}{\eta_0}=\frac{1+\frac{\eta'_\infty}{\eta_0}(\lambda\omega)^2}{1+(\lambda\omega)^2}$<br>$\frac{G'}{G'_\infty}=\frac{(\lambda\omega)^2}{1+(\lambda\omega)^2}$ | $\frac{\eta'}{\eta'_0}=\frac{1}{1+(\lambda\omega)^2}$<br>$\frac{G'}{G'_\infty}=\frac{G_0/G'_\infty+(\lambda\omega)^2}{1+(\lambda\omega)^2}$ |
| Creep | $J=\frac{t}{\mu}$ | $J=\frac{1}{G}$ | $J=\frac{1}{G'_\infty}\left(1-\frac{\eta'_\infty}{\eta_0}\right)^2\left(1-e^{-\frac{\eta_0}{\eta'_\infty}\frac{t}{\lambda}}\right)+\frac{t}{\eta_0}$ | $J=\frac{1}{G_0}-\left(\frac{1}{G_0}-\frac{1}{G'_\infty}\right)\exp\left(-\frac{G_0 t}{G'_\infty\lambda}\right)$ |

FIG. 1.18 – Modèle des différents types de fluides ou solides.

Comme le résume la figure 1.18 [Hunter, 2002], pour un solide purement élastique et linéaire, G' est constant et G" est nul, donc sa viscosité est infinie. Pour un fluide Newtonien, G' est nul et $G''/\omega$ est la viscosité du fluide. On remarque, d'autre part, que pour un solide viscoélastique :

$$lim_{\omega\longrightarrow 0}G' = G_0 \tag{1.57}$$

et

$$lim_{\omega\longrightarrow \infty}G' = G_\infty \tag{1.58}$$

### 1.4.3 Relations entre l'énergie d'interaction et le module élastique

Des oscillations de faibles amplitudes appliquées à une suspension modifie légèrement sa microstructure. Le module élastique ainsi mesuré est l'image de l'énergie interparticulaire et de la structure de la suspension.

Le module élastique pour les très basses fréquences permet de déterminer la contrainte seuil $\tau_y$ et le module élastique statique $G_0$. A très faible fréquence, on considère que le système a le temps de relaxer, il est donc toujours à l'équilibre. On mesure donc l'élasticité du système :

$$\tau = G_0\gamma \tag{1.59}$$

où $\tau$ étant la contrainte appliquée au système et $\gamma$ le taux de déformation mesuré.

De nombreuses études [Goodwin and Khidher, 1976] [Joanny, 1979] [Buscall et al., 1982] réalisées sur des suspensions de sphères chargées, ont montré qu'une déformation statique de petite amplitude, $\varepsilon$, dissipe une densité d'énergie élastique égale à $G_0\varepsilon^2/2$. Cette énergie provient de l'énergie potentielle d'interaction de paires. Si on déplace une paire de son équilibre $R_m$ (cf. figure 1.19) on augmente l'énergie potentielle pour chaque paire de :

$$\frac{1}{2}(\varepsilon R_m)^2 \frac{d^2U}{dR^2}(R_m) \tag{1.60}$$

où $U''_{min} = d^2U/dR^2(R_m)$ est le rayon de courbure dans le puit de potentiel.

En effet, en $R_m$ nous pouvons écrire le développement limité suivant :

$$U(R) = U(R_m) + \frac{1}{2}(R - R_m)^2 \frac{d^2U}{dR^2}(R_m) \tag{1.61}$$

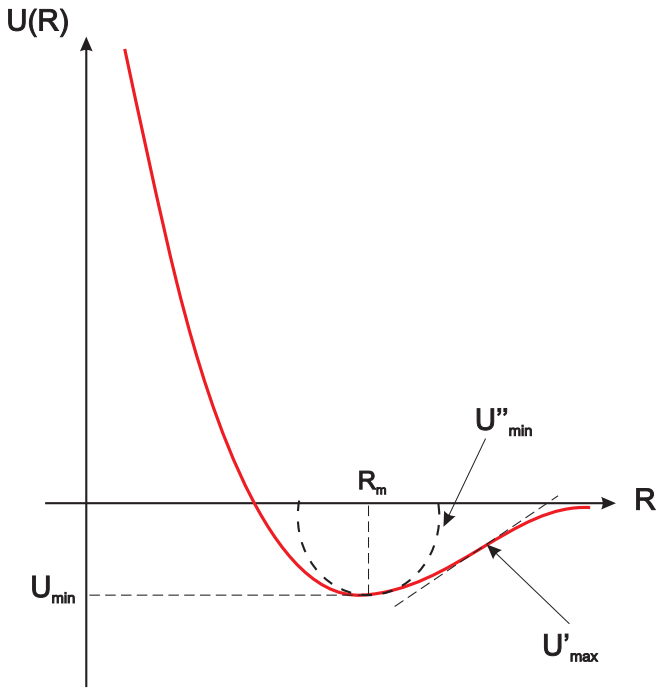


FIG. 1.19 – Schéma de l'énergie potentielle de paire pour une interaction répulsive douce possédant un puit de potentiel défini par $U_{min}$ et $R_{min}$ ; $U''_{min}$ est le rayon de courbure dans le puit de potentiel ; $U'_{max}$ est la force d'attraction maximale.

Si chaque particule possède N voisins, le nombre de paires par unité de volume est $Nn/2$, n étant la densité en particules. Ainsi, l'énergie stockée s'écrit :

$$G_0 \approx \frac{1}{2} N n R_m^2 \frac{d^2U}{dR^2}(R_m) \tag{1.62}$$

Pour des sphères stabilisées par effet stérique par l'intermédiaire de l'adsorption d'un polymère la forme du module reste approprié.

Le module élastique pour les hautes fréquences, $G'_\infty$, peut être plus facilement interprété par un traitement théorique. Les expressions théoriques de $G'_\infty$ font intervenir l'énergie interparticulaire U(R) et la fonction de distribution de paires, g(R), ainsi que des fonctions hydrodynamiques dans les approches les plus rigoureuses. Le point de départ pour obtenir des expressions reliant le module $G'\infty$ au potentiel U(R) pour des colloïdes (dispersions de latex, particules stabilisées stériquement, microgels...) est la relation de Zwanzig et Mountain [Zwanzig and Mountain, 1965] :

$$G'_\infty = nk_BT + \frac{2\pi n^2}{15}\int_0^\infty g(R)\frac{d}{dR}(R^4\frac{\delta^2 U(R)}{\delta R^2})dR \tag{1.63}$$

La différence entre les formules trouvées dans la littérature provient de l'expression de g(R) utilisée. Pour une suspension stabilisée par une couche de polymère et en régime concentré on trouve :

- une équation dérivée par Evans et Lips [Evans and Lips, 1993] :

$$G'_\infty = nk_BT + \frac{N\phi_m}{5\pi R}\left(\frac{4}{R}\frac{\delta U(R)}{\delta R} + \frac{\delta^2 U(R)}{\delta R^2}\right) \tag{1.64}$$

  avec $n = 3\phi_P/4\pi a^3$ la densité en particules, N est le nombre des plus proches voisins.

- une équation dérivée par Buscall [Buscall et al., 1982] :

$$G'_\infty = nk_BT + \frac{N\phi_m}{5\pi R}\left(\frac{\delta^2 U(R)}{\delta R^2}\right) \tag{1.65}$$

  Pour ces deux équations, la fraction maximale de packing $\phi_m$ correspond à un système cristallographique de type cubique face centrée, c'est à dire, $\phi_{CFC} = 0.74$ et N=12, d'après l'ordre cristallographique existant dans les suspensions de colloïdes concentrées dans les expériences à haute fréquence.

- une équation dérivée par Mewis et D'Haene [Mewis and D'Haene, 1990] :
  L'expression $G'_\infty$ est valable seulement pour les systèmes concentrés pour lesquels g(r) passe par un maximum aux distances des plus proches voisins. La fonction g(r) peut être approximée par la relation suivante :

$$g(R) \approx \frac{\delta(R - R_m).N}{4\pi\rho R_m^2} \tag{1.66}$$

avec $R_m$ la distance de plus proche voisin centre à centre.

Quand les particules se touchent, $R_m$, vaut le double du rayon de la particule, $a_c$. Ce qui arrive lorsque la fraction volumique $\phi$ atteint son empilement maximal ($\phi_{max}$).

$$G'_\infty = nk_BT + \frac{N\phi_m}{5\pi d_c}\left(\frac{\delta^2 U(R)}{\delta R^2}\right)_{R_m} \tag{1.67}$$

Cette équation de $G'_\infty$ s'utilise pour les structures en forme de réseaux en raison de la distance interparticulaire constante. Pour d'autres types de structure en régime concentré une distance moyenne interparticulaire devrait exister mais sa valeur ne sera pas celle d'une structure en forme de réseau. Par exemple, les valeurs de N et de $\phi_{max}$ pourraient être celle d'une structure aléatoire, c'est à dire 7.5 et 0.63 respectivement. Ce modèle a été utilisé avec succès sur une suspension stabilisée par voie électrostatique.

### 1.4.4 Modèles de la contrainte seuil

De façon comparable au modèle du module élastique statique, la contrainte seuil correspond à la force maximale par unité de surface que le réseau peut supporter avant de rompre, et donc de s'écouler. Elle est proportionnelle à la force maximale interagissant entre chaque paires de particules multipliée par le nombre de liaison par unité de surface. On suppose que le seuil est atteint lorsque il y a rupture seulement d'une liaison par particule. Ainsi, on obtient l'expression de la contrainte seuil suivante [Russel et al., 1991] :

$$\tau_y \approx \frac{\phi^2}{a^2} U'_{max} \tag{1.68}$$

$U'_{max}$ étant la force maximale (cf. figure 1.19) d'interaction.

D'autres modèles mettant en jeu la distance interparticulaire, la taille des particules, le nombre de coordination ou la taille des flocs formé par les particules ont été développés.

**Modèle de Kapur** *Cas d'une suspension de particules polydisperses*

La contrainte seuil a été modélisée par Kapur et al. . Son groupe de travail, "Advanced Mineral Products Special Research Centre", a mené de nombreuses études sur la rhéologie de différentes suspensions d'oxydes métalliques [Zhou et al., 1999] [Zhou et al., 2001]. Ils ont étudié le rôle de la taille des particules, de la fraction volumique du solide et du pH sur le contrainte seuil et ont mis en évidence le fait que la contrainte seuil augmente avec une augmentation de la fraction volumique et avec une diminution de la taille des particules.

Kapur [Kapur et al., 1997] a proposé un modèle en s'inspirant des travaux réalisé par Rumpf [Rumpf, 1962] sur la "force de traction" d'une suspension de particules monodisperses. Cette force de traction équivaut, d'après ce modèle, au produit du nombre de contacts entre particules par unité de surface avec la force entre ces particules. L'expression de la contrainte seuil est la suivante :

$$\tau_{y\|} = nK(\phi_v) < F_\| > \tag{1.69}$$

$n$ est le nombre de sphères coupées par unités de surface par un plan comme l'illustre la figure 1.20. Le nombre de sphères coupées par unité de surface par un plan s'écrit comme suit :

$$n = \frac{\phi_v}{s} \tag{1.70}$$

$s$ étant la surface moyenne du disque générée par le plan coupant, $s = \pi d^2/6$.

n s'écrit alors :

$$n = \frac{6}{\pi}\frac{\phi_v}{d^2} \tag{1.71}$$

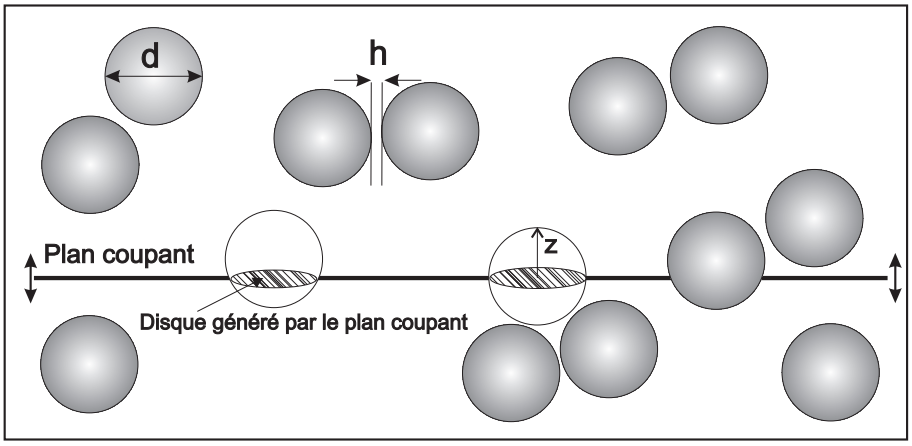


FIG. 1.20 – Plan coupant un lit de particules sphériques monodisperses.

$< F_\| >$ est la force suivant la direction de la traction, tangente au plan coupant. Si l'on moyenne cette force sur toutes les altitudes de coupure d'une sphère on obtient :

$$< F_\| >= \frac{F_r}{6} \tag{1.72}$$

où $F_r$ est la force radiale entre particules.

Finalement, la contrainte seuil s'écrit :

$$\tau_y = \frac{\phi_v K(\phi_v)}{\pi d^2} F_r \tag{1.73}$$

Kapur [Kapur et al., 1997] s'est inspiré de ce modèle en l'appliquant à la contrainte seuil, pour une suspension de particules polydisperses, en utilisant une expression analytique du nombre de coordination :

$$\tau_y = \frac{1}{6}\sum_j n_j \sum_i K_{ij} H_{ij} \tag{1.74}$$

avec $\tau_y$ la contrainte seuil, $n_j$ le nombre de particules présentent dans l'intervalle de taille j, $K(\phi_v)$ le nombre moyen de coordination dans une suspension de particules monodisperses, H la force d'interaction entre particules.

La force interparticulaire est la somme des forces répulsives et attractives. Si l'on suppose que le modèle DLVO décrit bien l'interaction particulaire dans une suspension alors la force d'interaction $H_{ij}$ entre deux particules voisines de taille i et j s'écrit :

si l'on prend en compte uniquement la force de van der Waals :

$$H_{ij} = \frac{A}{12h^2}\left[\frac{X_i X_j}{X_i + X_j}\right] \tag{1.75}$$

si l'on prend en compte uniquement la force électrostatique :

$$H_{ij} = -\frac{2\pi\zeta^2\epsilon\kappa}{2(1+e^{\kappa h})}\left[\frac{X_i X_j}{X_i + X_j}\right] \tag{1.76}$$

avec $X_j$ étant le diamètre moyen des particules présentes dans l'interval de taille j.

A partir des équations précédentes nous obtenons l'équation finale de la contrainte seuil :

$$\tau_y = \frac{0.011}{\pi}\phi K(\phi)\left[\frac{A}{h^2(\phi)} - \frac{24\pi\zeta^2\epsilon\kappa}{(1+e^{\kappa h(\phi)})}\right]\sum_j \frac{S_j}{X_j}\sum_i S_i\left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_i X_j}}\right] \tag{1.77}$$

avec A la constante d'Hamaker du matériau colloïdal, $K(\phi)$ et $h(\phi)$ sont décrit par la suite, $S_j$ est la fraction surfacique associée aux particules de l'intervalle de taille j.

L'expression du nombre de coordination choisie est celle de Gotoh citée par Suzuki [Suzuki et al., 1981] [Suzuki and Oshima, 1985] [Susuki and Oshima, 1983] :

pour $\phi \leq 0.47$

$$K(\phi) = \frac{36}{\pi}\phi \tag{1.78}$$

Le paramètre $h(\phi)$ est la distance de séparation entre particules dans un état floculé est défini de la manière suivante :

$$h(\phi) = h_0(9.5exp(-4.5\phi)) \tag{1.79}$$

Cette fonction a été déterminée à partir de mesures de contraintes seuil effectuées sur des suspensions d'oxydes de zirconium au point isoélectrique.

K et h sont donc dépendant de la fraction volumique solide.

Ce modèle possède plusieurs limites. La microstructure a été idéalisée et l'on a donc minimisé les défauts de structure. De plus le passage d'un modèle prédisant la force de traction à un modèle prédisant une contrainte seuil aurait du être discutée. Enfin la distance interparticulaire dépendrait de la fraction volumique d'après la relation 1.79. Les relations 1.74, 1.77, 1.78, 1.79 donnent la dépendance de la contrainte seuil par rapport à la fraction volumique.

*Cas d'une suspension de particules monodisperses*

Pour une suspension de particules monodisperses au point isoélectrique, dont les interactions sont gouvernées par la force de van der Waals l'expression de la contrainte seuil se simplifie :

$$\tau_y = \frac{kK(\phi)}{h^2 d} \tag{1.80}$$

avec $K = A\phi/(24\pi)$

**Modèle de Zhou**

A partir de l'analyse théorique de Kapur [Kapur et al., 1997] et en s'appuyant sur ces données expérimentales Zhou [Zhou et al., 1999]et al. détermine une expression de la contrainte seuil qui montre une dépendance en $1/d^2$ :

$$\tau_y = \frac{k'\phi^c}{d^2} \tag{1.81}$$

Pour une suspension au point isoélectrique, $k' = Ab/24\pi h$, les constantes b et c sont des paramètres ajustables. Pour une suspension polydisperse le diamètre des particules à prendre en compte est le diamètre surfacique $d_s$.

### 1.4.5 Modèles de viscosité

Pour des sphères dures en régime dilué, la relation d'Einstein décrit la viscosité relative d'une suspension de sphères dures en fonction de la fraction volumique en particules :

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + o(\phi^2) \tag{1.82}$$

Le calcul qui mène à cette équation est basé sur l'effet de la dissipation visqueuse crée par l'écoulement autour d'une sphère unique. L'expression n'est plus valable lorsque deux sphères se

rapprochent car la trainée de l'une va perturber l'écoulement de la seconde. Ces perturbations hydrodynamiques entre deux sphères sont responsables de la relation de proportionnalité de la viscosité avec le carré de la fraction volumique $\phi^2$. Pour des sphères dures à forte concentration, soumises au mouvement Brownien, la viscosité diverge au fur et à mesure que la fraction volumique se rapproche de la fraction d'empilement compact désordonné. Dans ce cas le modèle de Krieger-Dougherty peut être utilisé [Kriger and Dougherty, 1959] :

$$\eta_r = (1 - \frac{\phi}{\phi_{max}})^{-[\eta]\phi_{max}} \tag{1.83}$$

avec $\eta_r$ la viscosité relative , $\phi_{max}$ la fraction volumique maximum, $\phi_a$ la fraction volumique des agrégats, et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque défini par $[\eta] = lim_{\phi \to 0} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 \phi}$ qui doit être de 2.5 pour des sphères, qui correspond à la viscosité limite d'une suspension de particules pour une dilution totale divisée par la viscosité du liquide suspendant. Les contacts entre particules sont des interactions rigides qui interviennent lorsque les particules rentrent en contact. Les paramètres $\phi_{max}$ et $[\eta]$ ont été tabulés par Barnes [Barnes et al., 1987].

La fraction empilement maximum, $\phi_{max}$, dépend de l'organisation des particules, qui est déterminée par la forme des particules, la distribution de taille et le cisaillement. Des études ont montré une déviation du modèle des sphères dures entraînant des valeurs de $[\eta]$ plus élevées en raison d'une augmentation de la perturbation des lignes de courant et de plus faibles $\phi_{max}$ due à un moins bon remplissage de l'espace. La polydispersité augmente la valeur de $\phi_{max}$ car les petites particules vont pouvoir se glisser dans les espaces créés par les plus grosses. Un certain nombre de chercheurs a montré que $[\eta]$ et $\phi_{max}$ dépendent du taux de cisaillement.

D'après une étude de Papir et Krieger [Papir and Krieger, 1970] illustrée sur la figure 1.21, pour des sphères de polystyrène de diamètre d=150-430 nm dans de l'alcool de benzyl, la viscosité pour des taux de cisaillement élevés se modélise en utilisant $\phi_\infty = 0.68$ alors qu'à des faibles taux de cisaillement la viscosité se modélise avec $\phi_0 = 0.57$.

Pour des systèmes stabilisés stériquement on peut définir un rayon de particule effectif $R_{eff}$ et une fraction volumique effective $\phi_{eff}$ du fait de l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé de portée $\delta$. Le rapport $\delta/R_{eff}$ sera d'autant plus grand que la couche de polymère constitue une partie importante de la fraction volumique en particule.

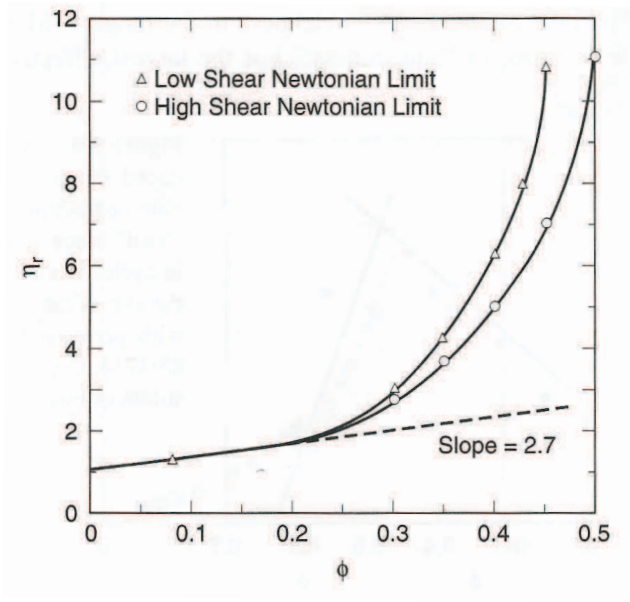


FIG. 1.21 – Evolution de la dépendance en $\phi$ de la viscosité à cisaillement nul $\eta_0$, et à cisaillement élevé $\eta_\infty$ pour des "sphères dures" de diamètre d=150-430 nm dans du alchool de benzyl. La courbe est modélisée par l'équation de Krieger-Dougherty avec $\phi_{m0} = 0.57$ et $\phi_{m0} = 0.68$ et $[\eta] = 2.67$.

# Chapitre 2

# Caractérisation des fluidifiants

Le but de ce chapitre est de décrire les propriétés qui régissent la physico-chimie des fluidifiants étudiés, le PNS et le PCP. Nous désirons, dans un premier temps, déterminer les caractéristiques physico-chimiques des fluidifiants en solution afin de mieux comprendre, dans un second temps, leur action sur les particules de plâtre ou de gypse et de rendre compte de leur comportement dans le chapitre suivant. Nous analyserons les fluidifiants par différentes méthodes puis nous étudierons leur adsorption sur des particules de gypse.

## 2.1 Le fluidifiant en solution

Nous allons détailler les propriétés des deux fluidifiants choisis, le PNS et le PCP, en terme d'ionisation, de réactions aux ions et de conformation. Un fluidifiant est un polyélectrolyte défini comme un polymère soluble dont chaque monomère porte un groupe ionisable. Un tel groupe peut être acide (ou une base) fort, dans ce cas là on parle de polyélectrolyte fort (comme par exemple le PolyNaphtalène Sulfonate) ou un acide faible, dans ce cas là on parle de polyélectrolyte faible (par exemple le Polyacrylique).

Tout corps chargé dans une solution d'électrolyte attire les contre-ions et repousse les co-ions. Les ions, qui subissent l'influence du champ électrique et du mouvement brownien, adoptent une distribution de type Boltzmann. La résolution de l'équation de Poisson permet de déterminer la distribution des ions :

$$\nabla^2 \phi = -\rho \setminus \varepsilon \tag{2.1}$$

avec $\rho = \sum n_i Z_i e$

où $n_i$ est la concentration de l'espèce ionique i, et $Z_i e$ est la charge de l'ion d'espèce i

La résolution de cette équation montre que le champs électrique est écranté par les petits ions et décroît rapidement lorsque l'on s'éloigne du corps chargé. La longueur caractéristique de la décroissance est la longueur de Debye $\kappa^{-1}$.

Les effets d'écrantage sur un polyélectrolyte sont comparables à ceux d'un corps chargé. Lorsqu'un polyélectrolyte est dissout dans l'eau, il acquiert une certaine quantité de charge électrique. Si $l_e$ est la distance entre les charges élémentaires de la chaîne, la densité de charge vaut $e/l_e$. Lorsque deux charges négatives sont trop proches l'une de l'autre, la chaîne s'étire et et peut être modélisée comme un cylindre chargé en surface [Gonzales-Mozuelos and de la Cruz, 1995]. Cependant comme le champ d'une symétrie cylindrique diverge près de l'axe du cylindre, de très forts effets d'écrantage non linéaires se produisent à courte distance. Ceci empêche la résolution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann.

Les travaux réalisés par Manning [Manning, 1969] et d'autres [Odijk, 1979] conduisent à distinguer deux cas limites. On définit d'abord la longueur de Bjerrum, $l_B$, comme la distance entre deux ions monovalents à laquelle leur énergie d'interaction coulombique vaut $kT$.

$$l_B = e^2/\epsilon kT \tag{2.2}$$

Dans l'eau à 298 $K$, elle vaut 0.713 $nm$. A faible densité de charge ($l_e > zl_B$), le potentiel suit cette densité de manière quasi-linéaire. Lorsque la densité de charge augmente ($l_e < zl_B$) le champ électrique devient si fort qu'une partie des contre-ions est piégé à courte distance de la chaîne. Le potentiel devient insensible à la densité de la charge du polyion. On appelle ce cas là le régime de fort écrantage. C'est dans ce régime que se produit la condensation de Manning. Par ailleurs cette théorie de la condensation ionique a été développé par d'autres auteurs [Belloni, 1986] [Belloni and Dymitrowska, 1998] [Belloni and Dymitrowska, 1999] [Belloni, 1998] [Grunberg, 1999] et prédit une charge effective du polymère ($Z_{eff}$) qui peut atteindre au maximum la charge structurelle ($Z_{str}$) dans la mesure où l'énergie thermique du contre-ions est au moins égale au travail nécessaire pour déplacer l'ion de l'espèce chargée. Le surplus de charges de la chaîne polymère restant non condensées fait référence à la charge effective à ne pas confondre avec la charge structurelle du polymère. De nombreux travaux expérimentaux peuvent prédire une telle condensation ionique [Grunberg, 1999] [Essafiand et al., 1999]. La charge effective reflète les interactions coulombiques entre les polyélectrolytes et les petits ions. Le but de cette partie est de comprendre les interactions entre les fonctions actives du polyélectrolyte avec les petits ions (sodium, calcium) afin d'interpréter les conformations que peut prendre le polymère en solution.

### 2.1.1 Présentation des fluidifiants étudiés

#### Le PNS

Le PNS est un polyanion naphtalène sulfonate hydrosoluble linéaire. Le motif du polymère est présenté ci-dessous sur la figure 2.1. Le poids moléculaire d'un motif méthyl naphtalène sulfonate est de 251 $g/mol$ en prenant en compte un contre-ion sodium. La fonction sulfonate est greffée en $\beta$ du naphtalène.

FIG. 2.1 – Motif d'un Polynaphtalène sulfonate (PNS) et schéma de sa structure globale.

Il existe plusieurs sources de PNS, plusieurs types de contre-ions associés et plusieurs gamme de masses moléculaires qui sont généralement mal définies et classées entre les basses masses et les hautes masses. Le PNS sur lequel nous allons travailler est le PNS RF40 synthétisé par Chryso. Son contre-ion est 93% du sodium comme le montre le tableau 2.2 dont les résultats ont été obtenus par Chromatographie Ionique. L'indice de polydispersité du PNS choisi est proche de 40. Sa masse moléculaire moyenne en nombre est de 10000 $g/mol$.

| Nature du Contre-Ion | Na (%) | Ca (%) |
|---|---|---|
| **PNS RF** | 93 | 7 |
| **PNS CA** | 4 | 96 |

FIG. 2.2 – Nature des contre-ions pour deux type de PNS, PNS RF et PNS Ca

#### Le PCP

Le PCP est constitué d'un squelette polymétacrylate sur lequel sont greffés par estérification des chaînes polyoxyéthylène de masse molaire $M_w = 2000\ g/L$. Sa structure chimique est représentée sur la figure 2.3. Sa structure globale est celle d'un peigne (cf. 2.3)

Son nom industriel est PCP 206001. Ses contre ions sont à 98% du sodium comme le montre

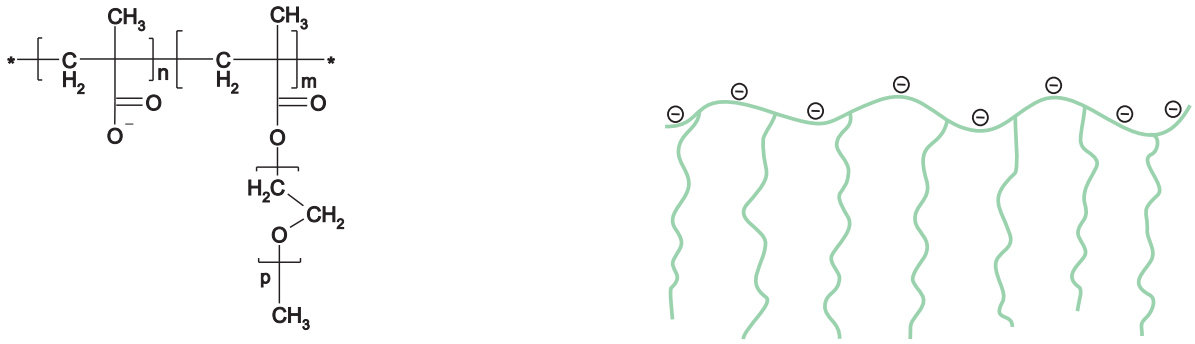


FIG. 2.3 – Structure chimique d'un PCP.

le tableau 2.4. Sa masse molaire moyenne en nombre est de 27000 $g/mol$. En moyenne 10 chaînes de polyoxyéthylène son greffées sur le squelette polymétacrylate. La chaîne metacrylate est donc composée en moyenne de 55 motifs sachant que le poids moléculaire d'un motif métacrylate avec son contre-ion sodium est de 108 $g/mol$. Statistiquement entre deux chaînes POE on devrait avoir 5 ou 6 motifs métacrylates.

| Nature du Contre-Ion | Na | Ca |
|---|---|---|
| Pourcentage | 98 | 2 |

FIG. 2.4 – Nature des contre-ions du PCP 206201.

### 2.1.2 Diamètre hydrodynamique du fluidifiant

A l'aide du Mastersizer ZS de marque Malvern nous avons mesuré le rayon hydrodynamique des deux fluidifiants étudiés, le PNS et le PCP, dans de l'eau distillée et dans une eau où la concentration en calcium est celle imposée par le gypse, c'est à dire [Ca]=11 $mmol/L$. Les résultats sont présentées sur la figure 2.5. Nous en déduisons que le diamètre moyen du PNS est de 4.2 $nm$ et celui du PCP est de 11.8 $nm$ en l'absence de calcium ou de quelconque autre ion. L'ajout du calcium compresse légèrement la pelote de polymère. Nous obtenons des taille légèrement plus faibles. Le diamètre moyen du PNS est de 3.6 $nm$ et celui du PCP est de 10.2 $nm$ en présence d'ions calcium.

### 2.1.3 Degré d'ionisation du fluidifiant

Nous cherchons à quantifier le taux d'ionisation du fluidifiant en fonction du pH. Pour le mesurer nous protonons les sites actifs du fluidifiants, pour le PCP, les sites métacrylates,

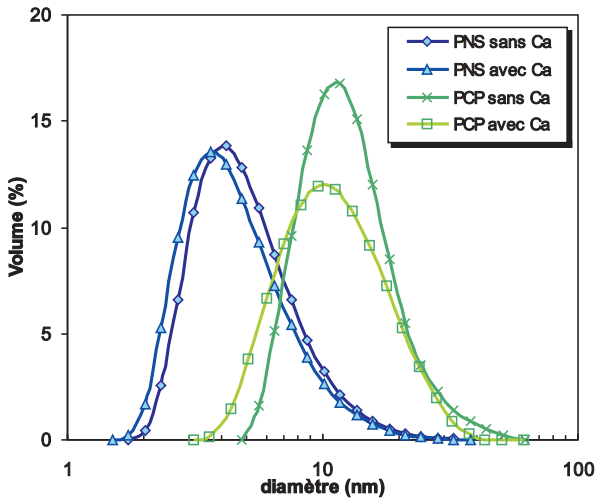


FIG. 2.5 – Diamètre hydrodynamique du PNS et du PCP à 5 $g/L$ avec et sans calcium. La concentration imposée en calcium est de 11 $mmol/L$.

et pour le PNS les sites sulfonates, à l'aide d'une résine cationique (Dowex40). On obtient un polyacide que nous titrons à l'aide d'une solution de soude. La technique expérimentale employée est une titration potentiométrique. Elle permet de calculer le degré d'ionisation de la chaîne $\alpha$ en fonction du pH. La réaction mise en jeu pour le PCP est la suivante :

$$(COOH)_t + nNaOH \leftrightarrows (COO^- Na^+)_n (COOH)_{t-n} \tag{2.3}$$

La réaction mise en jeu pour le PNS est la suivante :

$$(SO_3H)_t + nNaOH \leftrightarrows (SO_3^- Na^+)_n (SO_3H)_{t-n} \tag{2.4}$$

Les résultats de la titration sont présentés sur la figure 2.6. Le degré d'ionisation est défini comme le rapport entre nombre de fonctions neutralisées et le nombre de fonctions totales :

$$\alpha = \frac{n}{t} \tag{2.5}$$

Nous en déduisons l'évolution du degré d'ionisation du PCP et du PNS en fonction du pH représenté sur la figure 2.7. On remarque que l'ionisation de la chaîne métacrylate du PCP varie en fonction du pH. Il s'agit d'un polyélectrolyte faible. Le modèle de ce type de polyélectrolyte est le polyacrylate. La neutralisation de l'acide polymétacrylate augmente progressivement la densité de charge de la chaîne, jusqu'à la charge effective. Le PCP est totalement dissocié à pH=8.7. A plus fort taux de neutralisation, il se produit selon Manning une condensation des petits ions dans l'atmosphère du polyélectrolyte. Contrairement à l'ionisation du PCP celle du

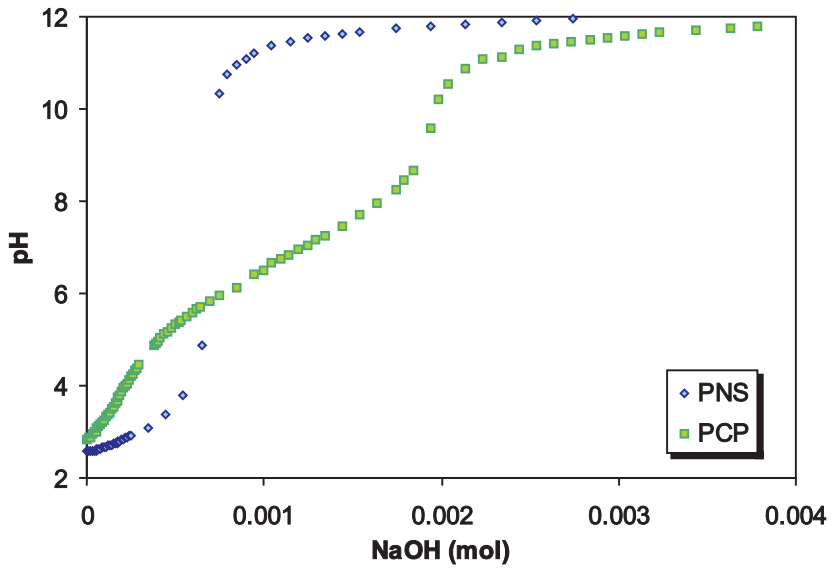


FIG. 2.6 – Dosage potentiométrique du PCP et du PNS avec une solution de soude.

PNS ne varie plus en fonction du pH à partir de pH=2.9 . Le PNS est un polyélectrolyte fort. La neutralisation de l'acide polynaphtalène sulfonique par la soude est directe. L'ion sodium se substitue au proton dès son ajout dans la solution. Ainsi, la densité de charge de la chaîne est atteinte dès les plus faibles valeurs de pH. Pour un pH imposé par une suspension en plâtre ou en gypse, c'est à dire entre 7 et 8, si le PNS est entièrement dissocié, le PCP l'est partiellement (pour pH=7, $\alpha = 0.67$ ; pour pH=8, $\alpha = 0.88$).

Nous comparons les résultats du dosage potentiométrique aux mesures électrophorétiques. Nous réalisons le même dosage que précédemment. Nous partons d'une solution de polymère à 1% en masse protoné à l'aide d'une résine Dowex. Nous ajoutons progressivement une solution de NaOH et mesurons en continu la mobilité électrophorétique du polymère. Les mesures de potentiel zeta ont été obtenues à l'aide de l'appareil Malvern Nano ZS. La figure 2.8 représente les valeurs de mobilité du polymère en fonction du pH de la solution. Nous remarquons que la mobilité du PNS varie très légèrement en fonction du pH. En effet, dès le pH de 2.9 le PNS paraît vu qu'à pH=2,8 le PNS est totalement disscoié. Les mesures de mobilité et le dosage potentiométrique concordent bien. La valeur de la mobilité atteinte est de -4 $m^2/(V.s)^{-1}.10^{-8}$. La mobilité électrophorétique du PCP chute fortement de 2.8 à 4.5 puis décroît légèrement de façon continue jusqu'aux pH les plus basiques. On aurait pu s'attendre à une diminution de la mobilité électroporétique du PCP plus nette jusqu'au pH=8.7, pH à partir duquel la totalité des fonctions carboxylates sont dissociées d'après les résultats obtenus par le dosage

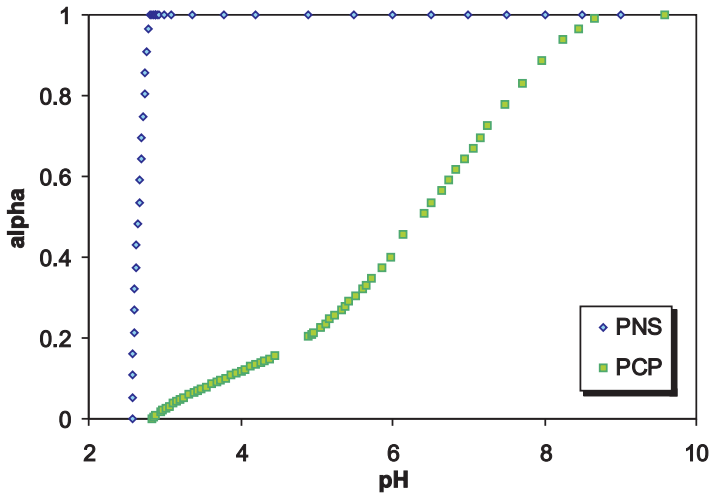


FIG. 2.7 – Degré d'ionisation du PCP et du PNS en fonction du pH.

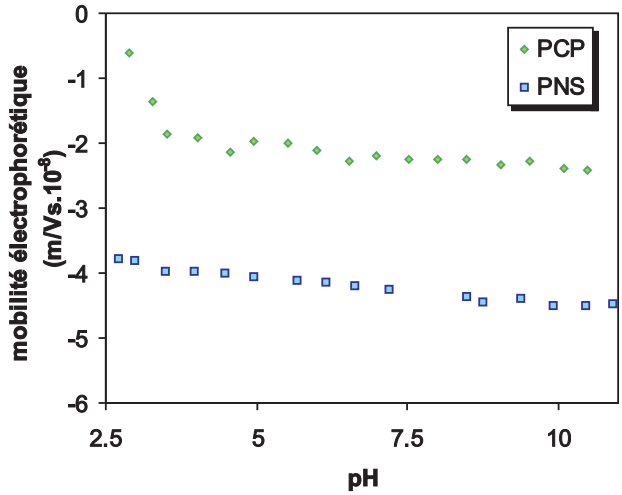


FIG. 2.8 – Evolution de la mobilité électrophorétique du PNS et du PCP (à 0,1% en masse) en fonction du pH.

potentiométrique.

### 2.1.4 Interaction PCP-calcium et PNS-calcium

L'interaction entre le calcium, cation majoritaire d'une solution de plâtre et de gypse, et les fonctions actives du fluidifiant a été étudié par l'intermédiaire d'un dosage à l'électrode de Ca pour différentes concentrations en polymère et par des mesures de mobilité électrophorétique.

Nous cherchons à quantifier l'affinité entre le sulfonate du PNS, et le carboxylate du PCP avec le calcium. On pourra en déduire le type d'interaction impliqué. Nous maintenons le pH à 8 qui est celui imposé par une solution de gypse par l'intermédiaire d'une solution de soude (NaOH). A un tel pH le PNS est totalement dissocié et le PCP est dissocié à 90%.

#### Dosage à l'électrode de calcium

L'électrode de calcium relève la concentration en calcium libre dans la solution par l'intermédiaire d'une différence de potentiel. Nous partons d'une solution en fluidifiant diluée (0.5, 2, 5 et 20 $g/L$) et nous mesurons la concentration en calcium libre au cours de l'ajout d'une solution de $CaCl_2$ à 0.05 $mmol/L$ dans un premier temps puis à 0.5 $mmol/L$ dans un second temps tout en fixant au cours du dosage un pH constant, pH=8.

*Cas du PCP*

Dans un premier temps le calcium ajouté va réagir avec les fonctions actives du fluidifiants. La concentration en ion calcium libre est négligeable. Le calcium s'échange avec les ions sodium qui sont les contre-ions des fonctions carboxylates. Lorsque toutes les fonctions actives du PCP ont réagi la concentration en calcium libre commence à augmenter comme le montre les courbes des quatre dosages correspondant à quatre concentrations différentes en PCP. Les courbes sont exposés sur la figure 2.12. La courbe "référence" correspond à un dosage à blanc.

Nous pouvons mesurer le nombre de calcium fixés sur le polyélectrolyte et calculer le rapport $Ca^{2+}/COO^-$. Nous rapportons ces données dans le tableau 2.10.

Le calcium complexerait deux fonctions carboxylates voisines comme en témoigne le schéma 2.11. Il y aurait une formation d'un cycle à 8 éléments.

Le rapport de complexation vaut en moyenne 0,43. En théorie pour une réaction de dicomplexation, c'est à dire un cation pour deux ligands, le rapport est de 0.5. Boisvert [Boisvert et al., 2001] a montré à partir de mesure de turbidité que le polyacrylate précipite à partir d'un rapport $Ca^{2+}/COO^-$=0.43. La réaction mis en jeu dans la précipitation est la complexation du calcium

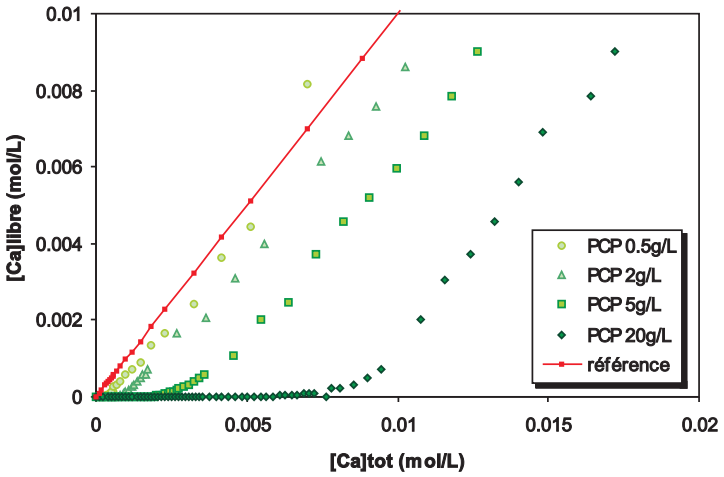


FIG. 2.9 – Dosage à l'électrode de calcium de solutions de PCP à différentes concentrations (0.5, 2, 5 et 20 $g/L$) avec une solution de $CaCl_2$ à pH=8.

| | n fonctions COO- (mol) | n Ca 2+ fixés (mol) | Ca 2+ / COO - |
|---|---|---|---|
| 0,5 g/L | 4.5E-04 | 1.9E-04 | 0.43 |
| 2 g/L | 1.8E-03 | 7.8E-04 | 0.44 |
| 5 g/L | 4.5E-03 | 1.9E-03 | 0.43 |
| 20 g/L | 1.8E-02 | 6.5E-03 | 0.36 |

FIG. 2.10 – Rapport de complexation du PCP à différentes concentrations.

avec le polymère. Donc, pour le cas du PCP on peut supposer que l'on a la réaction suivante :

$$2COO^- + Ca^{2+} \rightarrow (COO)_2Ca \tag{2.6}$$

*Cas du PNS*

Comme dans le cas du PCP, les ions calcium dans un premier temps, sont consommés par les chaînes de PNS. Les contres-ions sodium s'échangent avec les ions calcium. A partir d'une certaine quantité de calcium ajoutée, qui est relative au nombre de calcium ayant réagit avec la chaîne polymère, on mesure une concentration en calcium non négligeable.

Nous pouvons mesurer le nombre de calcium fixés sur le polyélectrolyte et calculer le rapport $Ca^{2+}/SO_3^-$. Nous rapportons ces données dans le tableau 2.13.

La valeur du rapport est de 0.41 pour 0.5g/L. Nous sommes proches du rapport mesuré pour les chaînes de PCP. Pour cette concentration en polymère on remarque une évolution de la concentration libre en calcium régulière, car parallèle au dosage à blanc. On suppose que deux fonctions sulfonates réagissent avec le calcium comme l'indique la réaction simplifiée

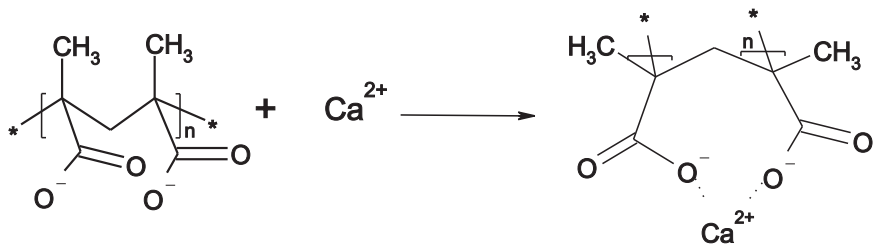


FIG. 2.11 – Complexation du PCP avec l'ion calcium.

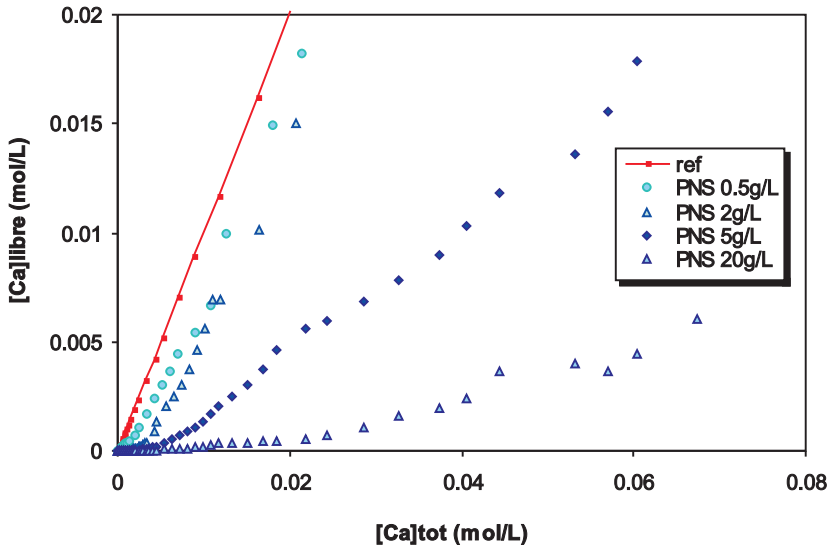


FIG. 2.12 – Dosage à l'électrode de calcium de solutions de PNS à différentes concentrations (0.5, 2, 5 et 20g/L) avec une solution de $CaCl_2$ à pH=8.

suivante :

$$2SO_3^- + Ca^{2+} \rightarrow (SO_3)_2Ca \tag{2.7}$$

Si l'on suppose que la réaction de complexation est intra-moléculaire alors il y a formation d'un cycle à 12 éléments comme le rapporte la figure 2.14. Cependant, cette conformation n'est pas favorisée d'un point de vue énergétique. La chaîne du PNS est trop rigide pour permettre ce type de réaction. Nous supposons, donc, que la réaction de complexation la plus réaliste est une réaction de type inter-moléculaire représentée sur la figure 2.15. On aurait donc une réticulation entre chaînes PNS formant une sorte de gel microscopique.

A partir de 2 $g/L$ nous mesurons un rapport moyen de 0,6. La consommation de calcium

| | n fonctions SO3- (mol) | n Ca 2+ fixés (mol) | Ca 2+ / SO3 - |
|---|---|---|---|
| 0,5 g/L | 9.8E-04 | 4.0E-04 | 0.41 |
| 2 g/L | 3.9E-03 | 2.6E-03 | 0.66 |
| 5 g/L | 9.8E-03 | 5.5E-03 | 0.56 |
| 20 g/L | 3.9E-02 | 2.4E-02 | 0.60 |

FIG. 2.13 – Rapport de complexation du PNS à différentes concentrations.

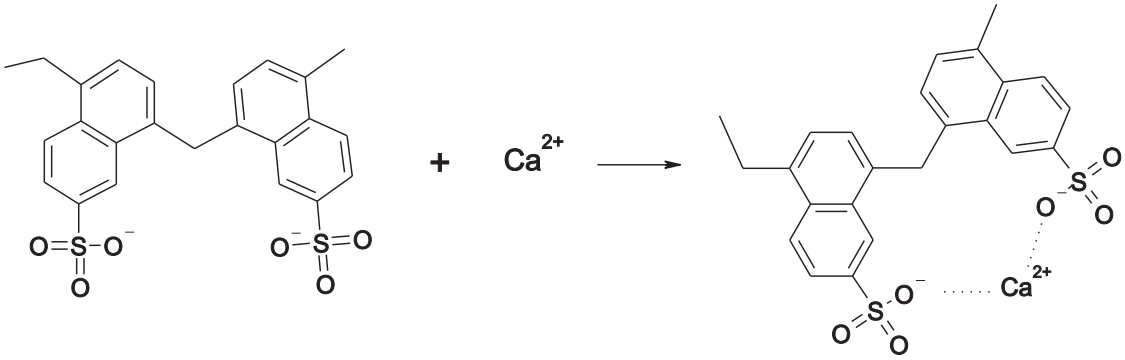


FIG. 2.14 – Complexation du PNS de type intra-moléculaire avec l'ion calcium..

est plus importante qu'à 0.5 $g/L$. L'évolution de la concentration libre en calcium laisse penser qu'une source de consommation de calcium existe car l'évolution de la concentration en calcium libre diverge car elle n'est plus parallèle à la courbe référence. Le PNS pourrait mobiliser une certaine quantité d'ions calcium au voisinage des fonctions sulfonates sans pour autant complexer avec. Les chaînes polymères réticuleraient les unes avec les autres, emprisonnant dans le réseau ainsi constitué une eau plus concentrée en calcium que l'eau de la solution. Seule la concentration de l'eau de la solution serait mesurée, l'eau emprisonnée dans le réseau de chaînes polymère étant inaccessible à l'électrode de calcium. La présence de ces deux types d'eau pourrait être mis en évidence par des mesures de RMN.

*Constante de complexation du PCP et du PNS*

Pour évaluer la constante de liaison calcium-PCP et calcium-PNS, nous supposons une réaction de type dicomplexation. Nous définissons la constante $K_{Ca-PCP}$ comme suit :

$$K_{Ca-PCP} = \frac{[(COO)_2Ca]}{[COO^-]^2.[Ca^{2+}]_{libre}} \tag{2.8}$$

De même pour le PNS :

$$K_{Ca-PNS} = \frac{[(SO_3)_2Ca]}{[SO_3^-]^2.[Ca^{2+}]_{libre}} \tag{2.9}$$

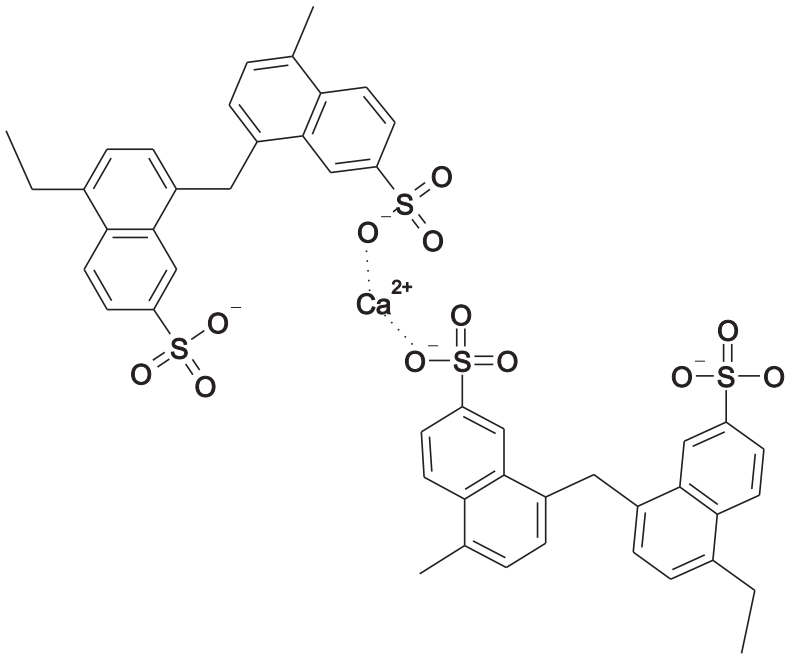


FIG. 2.15 – Complexation du PNS de type inter-moléculaire avec l'ion calcium..

La concentration en calcium $[Ca^{2+}]$ est mesurée par l'intermédiaire de l'électrode au calcium ; $[COO^-]$ (ou $[SO_3^{2-}]$) est calculée d'après la concentration initiale en polymère ;$[(COO)_2Ca]$ (ou $[(SO_3)_2Ca]$) est déduit de la différence entre $[Ca^{2+}]$ajouté et $[Ca^{2+}]$complexé. Les résultats sont exposés sur la figure 2.16 en supposant que la réaction est totale. La constante de complexation varie au cours de la réaction de complexation indiquant une baisse de l'affinité des cations pour le polyélectrolyte lorsque la réaction de complexation avance. Autrement dit, plus le PNS et le PCP sont complexés, moins ils sont complexants. Ainsi, à même quantité de calcium, les petites macromolécules perdent plus rapidement leur qualité séquestrantes que les grosses. Ces résultats montrent aussi que l'affinité du PCP, via ses fonctions carboxylates, pour le calcium est plus forte que celle du PNS via ses fonctions sulfonates. Ainsi, le calcium complexe donc plus facilement le PCP que le PNS. Notons, par ailleurs, que le produit de solubilité du gypse ($pKs = 3,92$) est bien inférieur aux produits de complexation du PNS et du PCP. Le PCP ne peut donc pas aller chercher des ions calcium à la surface du gypse.

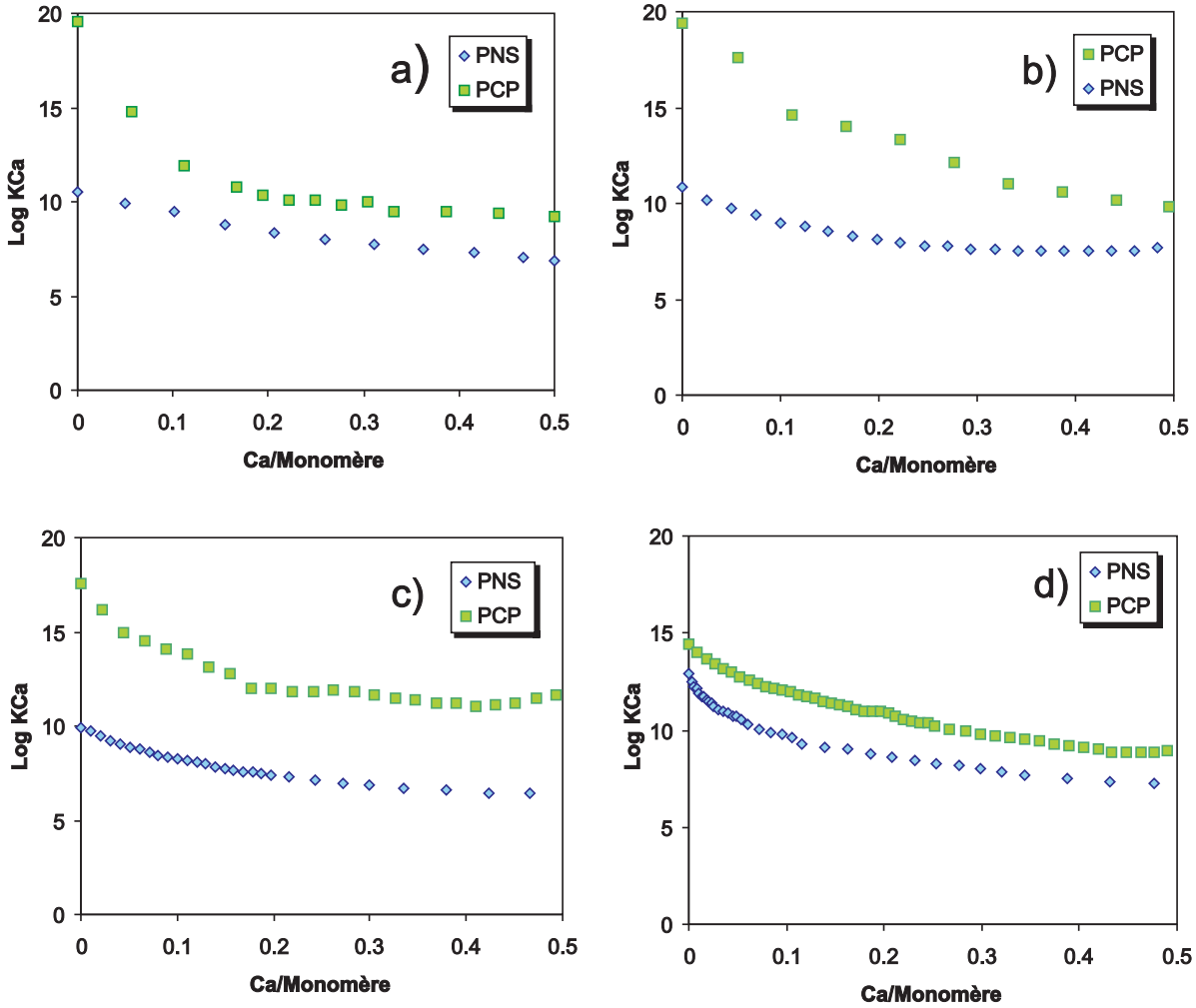


FIG. 2.16 – Constante de complexation du calcium sur du PNS et du PCP à différentes concentrations : a) 0.5 $g/L$, b) 2 $g/L$, c) 5 $g/L$, d) 20 $g/L$ à pH=8.

**Potentiel zeta du fluidifiant**

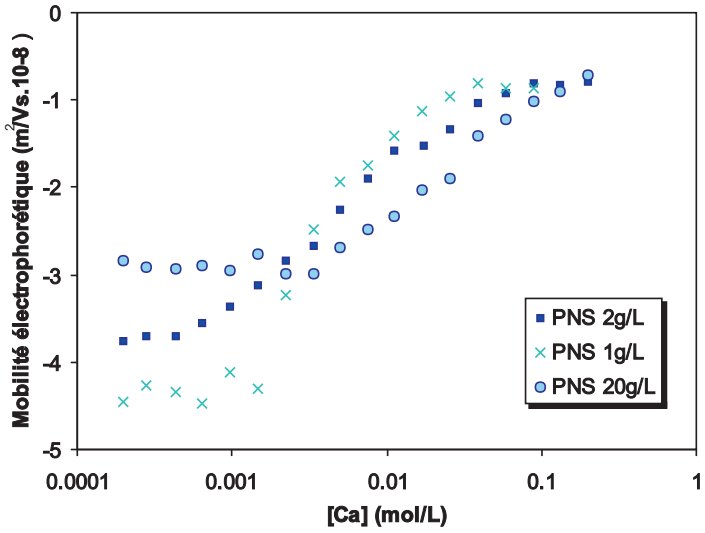


FIG. 2.17 – Mobilité électrophorétique du PNS à différentes concentrations (1 $g/L$, 2 $g/L$ et 20 $g/L$ en fonction de l'ajout de Ca.

La figure 2.17 montre l'évolution de la mobilité électrophorétique du PNS en fonction de l'ajout de calcium. Nous fixons le pH de la solution à pH=8. L'ajout de calcium se fait par l'intermédiaire d'une solution de $CaCl_2$. Quelque soit la concentration de la solution de polymère de départ (1 $g/L$, 2 $g/L$ et 20 $g/L$) la mobilité du polymère reste constante égale à -4.5 $m^2/(Vs).10^{-8}$ pour 1 $g/L$, jusqu'à une certaine concentration en calcium proche de $10^{-3}$ $mol/L$ à partir de laquelle la mobilité diminue en valeur absolue. Le calcium ajouté atteint une concentration suffisante pour complexer les sites sulfonates car les divalents doivent exercer une pression minimale sur la fonction active pour créer une liaison ionique ou électrostatique. Le calcium complexe alors les fonctions sulfonates, abaissant la charge du polyélectrolyte, réduisant par ce biais la mobilité électrophorétique. Pour les plus faibles concentrations en polymère, c'est à dire 1 $g/L$ et 2 $g/L$, la valeur de la mobilité va se stabiliser à -0.8 $m^2/(Vs).10^{-8}$ à partir d'une concentration totale en calcium égale à 58 $mmoL/L$ pour 1 $g/L$ en polymère et 88 $mmoL/L$ pour 2 $g/L$ en polymère. Le calcium ne peut pas complexer toutes les fonctions ioniques du PNS. Pour 20 $g/L$ en polymère le plateau de mobilité est atteint logiquement pour une concentration totale en calcium plus élevée. La quantité de fonctions actives étant plus importante, la concentration à laquelle le plateau est atteint est d'autant plus grande.

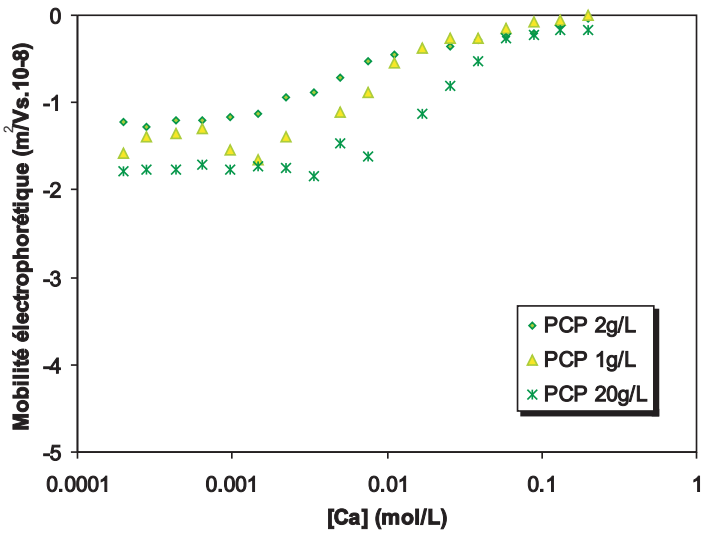


FIG. 2.18 – Mobilité électrophorétique du PCP à différentes concentrations (1 $g/L$, 2 $g/L$ et 20 $g/L$ en fonction de l'ajout de calcium.

La figure 2.18 montre l'évolution de la mobilité électrophorétique du PCP en fonction de l'ajout de calcium. Comme pour le PNS une pression suffisante des calciums divalents est nécessaire pour provoquer une complexation de la fonction active du PCP, la fonction carboxylate. Le plateau est situé à environ -1.5 $m^2/(Vs).10^{-8}$. A partir de cette concentration en calcium la mobilité électrophorétique diminue en valeur absolue. Cette diminution correspond à la complexation du calcium avec les fonctions carboxylates. Contrairement au PNS cette complexation est totale car la mobilité s'annule pratiquement pour les plus fortes concentrations en calcium (au delà de 100 $mmol/L$). Ces résultats corroborent la conclusion déduite des mesures à l'électrode calcium, qui nous laisse penser que le calicum complexe plus facilement le PCP que le PNS.

Une suspension de gypse impose une concentration en calcium égale à 11 $mmol/L$ et une suspension de plâtre impose 56 $mmol/L$. 2 $g/L$ est typiquement la concentration du polyélectrolyte dans une suspension plâtrière. Ainsi, dans une suspension plâtrière le PCP libre non adsorbé en suspension possède une mobilité de -0.25 $m^2/(Vs).10^{-8}$ et le PNS une mobilité de -1.25 $m^2/(Vs).10^{-8}$ comme nous pouvons le relever à la figure 2.19. La différence entre les deux courbes révèle une différence de comportement notable entre les deux polyélectrolytes vis à vis du calcium et confirme pour les plus fortes concentrations en calcium l'affinité plus forte du calcium vis à vis de la fonction carboxylate que vis à vis de la fonction sulfonate.

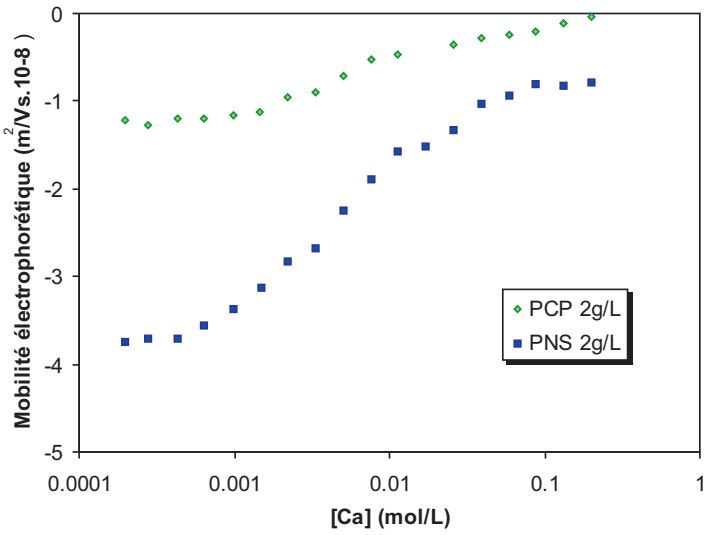


FIG. 2.19 – Mobilité électrophorétique du PNS et du PCP à concentration identique, 2 $g/L$, en fonction de l'ajout de Ca.

Dans un second temps, nous exprimons ces résultats en terme de charge par polymère en fonction du rapport du nombre de moles de calcium sur le nombre de moles de monomères PNS ou PCP sur les figures 2.20 et 2.21. Nous calculons la charge à partir de la mobilité mesurée par électrophorèse et à l'aide de la relation suivante :

$$q = 6\pi\mu_0 \frac{V}{e} \tag{2.10}$$

avec $q$ la charge totale d'une chaîne polymère, $\mu_0$ la viscosité du solvant, $V$ la mobilité du polymère, $e$ la charge électrique élémentaire.

Nous remarquons tout d'abord que l'évolution de la charge du polymère en fonction de l'ajout de calcium possède un comportement similaire quelque soit la concentration à laquelle nous travaillons. En effet, la charge est dans un premier temps stable, puis à partir d'une certaine concentration en calcium elle chute, pour dans un dernier temps se restabiliser (cas du PNS) ou s'annuler totalement (cas du PCP). La calcium doit atteindre une certaine concentration pour pouvoir se substituer aux ions sodium condensés sur le polymère. A partir de cette concentration la pression en ions calcium est suffisante pour remplacer les ions sodium et complexer le reste des sites non condensés. Nous pouvons calculer le nombre de sites non condensés lorsque la calcium commence à condenser les derniers sites libres en supposant que lorsque l'on a atteint un rapport de Ca/monomère égal à 0.5 la totalité des sites devrait être condensés. Pour le

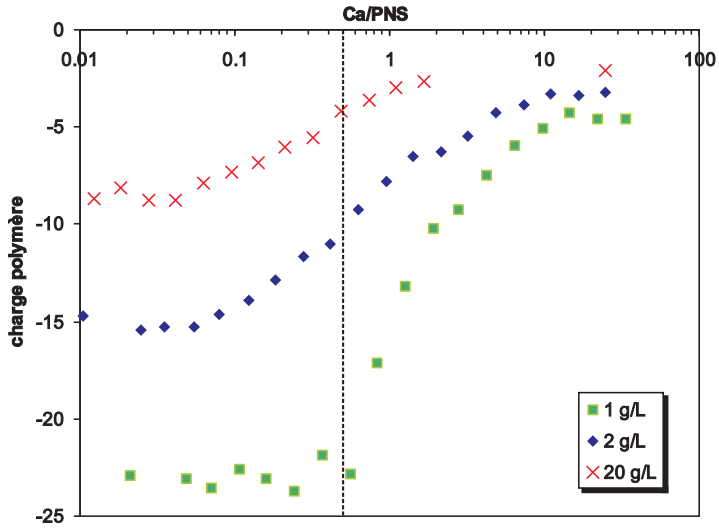


FIG. 2.20 – Charge du PNS à différentes concentrations 1 $g/L$, 2 $g/L$ et 20 $g/L$ en fonction du rapport Ca/PNS.

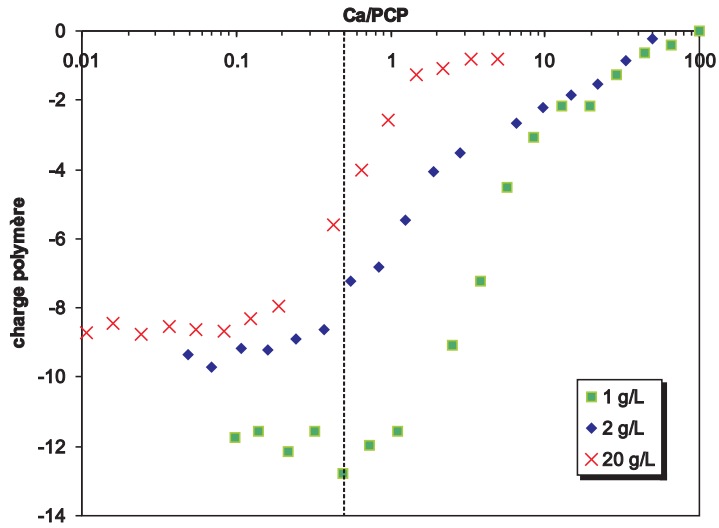


FIG. 2.21 – Charge du PCP à différentes concentrations 1 $g/L$, 2 $g/L$ et 20 $g/L$ en fonction du rapport Ca/PCP.

PNS, le nombre de sites non condensés est de 100% pour 1 $g/L$, de 16% pour 2 $g/L$, de 8% pour 20 $g/L$. Pour le PCP, le nombre de sites non condensés est de 100% pour 1 $g/L$, de 48% pour 2 $g/L$, de 16% pour 20 $g/L$. L'effet de la réduction du pourcentage de sites non condensés provient de la force ionique. Elle est d'autant plus forte que la concentration en

polymère est grande. Les dernières fonctions libres seront d'autant plus facilement touchées que la concentration globale en ions sera élevée. Nous remarquons d'autre part que les ions sodium sont naturellement condensés sur le PCP et le PNS et plus la concentration en polymère est élevée plus la condensation des ions sodium est importante. Nous pouvons y voir de nouveau l'effet de la force ionique. A concentration en calcium nulle, notons que le PCP condense plus facilement les ions sodium que le PNS, dans la mesure où le pourcentage de charges condensées à 1 $g/L$ est de 22% pour le PCP, en considérant que la charge structurelle du PCP est de 55, et est de 60% pour le PNS, en considérant que la charge structurelle du PNS est de 40. Nous constatons ensuite que pour la plus faible concentration en polymère (PNS et PCP), c'est à dire 1 $g/L$, le rapport Ca/monomère=0.5 est atteint lorsque le calcium commence tout juste à condenser les fonctions libres alors que pour les plus fortes concentrations en polymère le rapport Ca/monomère=0.5 correspond au point d'inflexion de la courbe. Nous constatons de plus que pour les plus fortes concentrations en calcium si le PCP voit sa charge s'annuler celle du PNS ne s'annule pas, elle atteint un palier compris entre -2 et -4 en fonction de la concentration. Cette information confirme le fort pouvoir complexant du PCP par rapport au PNS mis en évidence par les mesures à l'electrode de calcium. La concentration industrielle en polymère se rapproche de 2 $g/L$. A 2 $g/L$ pour une concentration en calcium imposée le gypse le PCP possède une charge de -4 ($Ca/PCP \simeq 2$) et le PNS possède une charge de -8 ($Ca/PCP \simeq 1$), et pour une concentration imposée par le plâtre le PCP possède une charge de -2 ($Ca/PCP \simeq 10$) et le PNS possède une charge de -4 ($Ca/PCP \simeq 8$). Dans des conditions imposées par le système industriel nous constatons que le PNS est deux fois plus chargé que le PCP.

### 2.1.5 Solubilité

Lors de la neutralisation du polyélectrolyte, qu'il soit un polyacide fort (PNS) ou un polyacide faible (PCP), par une base forte (NaOH par exemple) les contres sodium assurent sa solubilité. En effet, les contre-ions sodium sont libres et hydratés. Ils interagissent avec les fonctions actives du polyélectrolyte par l'intermédiaire d'une force électrostatique. On attribue une énergie de l'ordre de $kT$ par contre-ion sodium libre. L'interaction est donc faible et ne dépend que du potentiel de la chaîne et de la taille du contre-ion [Pochard et al., 1997].

Si le contre-ion est un divalent, l'énergie d'interaction est plus élevée. Il va pouvoir déplacer le contre-ion monovalent et réagir avec la charge de telle sorte qu'il va l'écranter totalement. Cependant aucune liaison n'a pu être mise en évidence. Lors de la réaction entre le multivalent

et la charge, les couches de solvatation du multivalent et de la charge qui maintenait la solubilité du monomère disparaissent. Si le nombre de multivalents est suffisant pour écranter totalement l'ensemble des charges de la chaîne alors elle perdra sa solubilité. C'est la déshydratation de la chaîne qui conduit à la perte de solubilité.

### 2.1.6 Précipitation

La précipitation des polyacrylates par les ions a été révélée par Athey [Athey, 1975] en 1975 comme étant à l'origine de nombreux problèmes industriels. Huber [Huber, 1993] a montré que le calcium induisait un effondrement de la chaîne de polyacrylate à des taux de complexation très faibles.

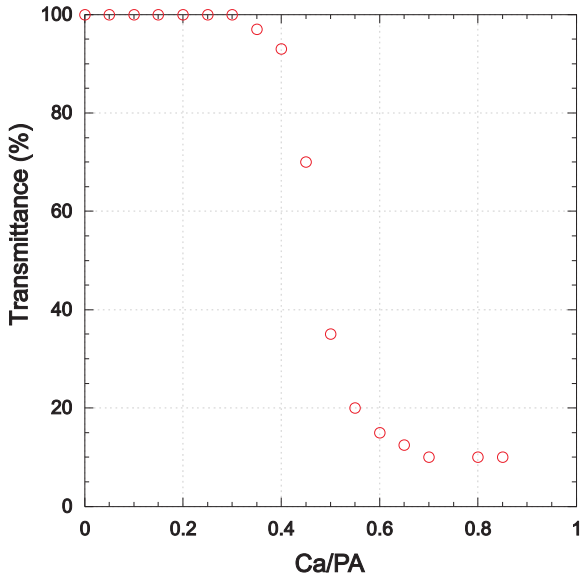


FIG. 2.22 – Précipitation du Polyacrylate de masse moléculaire $M_w = 10000\ g/L$ lors de l'ajout d'ions calcium par l'intermédiaire d'une solution de $CaCl_2$.

Nous observons sur la figure 2.22 la précipitation du polyacrylate de sodium de masse moléculaire 10000 $g/mol$ à différentes concentrations en chlorure de calcium par des mesures de turbidité en transmittance. Nous montrons que la séparation de phase a lieu pour un rapport de l'ordre de 0.39 . Ce résultat est confirmé par les travaux de Sabbagh [Sabbagh and Delsenti, 2000] qui a étudié le diagramme de phase polyacrylate-calcium. Dès que le rapport dépasse 0.37, la charge effective commence à diminuer car le calcium complexe les segments qui portaient les ions sodiums libres. Dès lors, la solubilité n'est plus assurée, le polymère précipite. Les macromolécules les plus lourdes précipitent en premier, puis pour des rapports calcium sur

carboxylate plus élevés les plus petites macromolécules. Selon Huber, [Huber, 1993] la liaison calcium-acrylate se forme à un taux de calcium très faible ($< 0.1$) provoquant l'hydrophobisation locale du polymère. Les chaînes de polymère les moins hydrophiles interagissent et puis s'effondrent sur elles mêmes et forment de grands agrégats. Cette étape prouve la nature polymérique de la précipitation des polyélectrolytes.

La séparation en phase est un phénomène physico-chimique complexe qui met en jeu différents paramètres que sont son ionisation, sa masse moléculaire, sa concentration, la qualité du solvant, la température. Le PCP et le PNS peuvent précipiter dans certaines conditions que nous allons décrire.

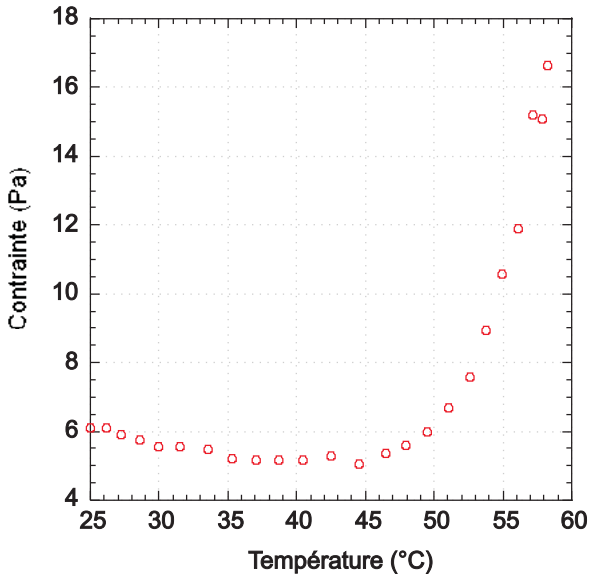


FIG. 2.23 – Evolution de la contrainte d'une solution de PCP en fonction de la température. La solution en PCP est à 1% en masse ou la concentration en calcium est imposée par le gypse. Le taux de cisaillement est imposé et égal à 20 $s^{-1}$.

Le PCP est soluble quelque soit sa concentration et la concentration en calcium car ce sont les chaînes polyoxyéthylène qui assurent la solubilité de l'ensemble de la chaîne polymère lorsque celle-ci est entièrement complexée. Néanmoins, l'eau salée est un bon solvant pour le polyoxyéthylène jusqu'à une certaine température. En effet, à partir de cette température l'eau devient un mauvais solvant provoquant ainsi l'effondrement des chaînes polyoxyéthylènes gréffées et entraînant la précipitation de l'ensemble du polymère si le squelette est totalement complexé ce qui est le cas lorsque la concentration en calcium est celle imposée par la dissolution du gypse. Sur la figure 2.23 on a reporté la contrainte de cisaillement à un taux de cisaillement

$\dot{\gamma} = 20\ s^{-1}$ pour une solution de PCP à 1% en masse en fonction de la température. La précipitation se traduit par une augmentation de la contrainte dès $T_{precipitation} = 45°C$.

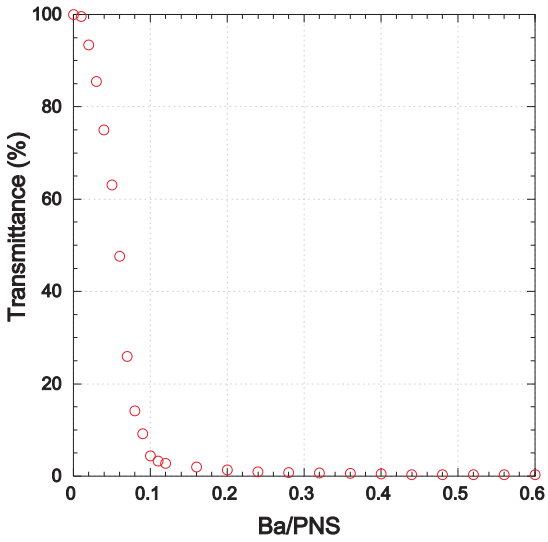


FIG. 2.24 – Précipitation du PNS lors de l'ajout d'ions barium.

Parmi les alcalino-terreux, seul le barium induit la précipitation des polystyrènesulfonate. Cependant, le précipité formé se redissout à forte concentration saline [Delsanti et al., 1994]. Ceci montre que la liaison mise en jeu est purement électrostatique sans caractère chimique. Par ailleurs, la précipitation du polynaphtalène sulfonate par du barium a été mise en évidence par une mesure de turbidité d'une solution de PNS à 0.5% en masse (cf. figure 2.24). La précipitation intervient à un rapport $Ca/PNS$ =moles de Calcium/moles de motifs PNS= 0.1. La précipitation du PNS par le barium s'explique par une taille de l'ion plus élevée que celle du calcium qui se conjugue avec un nombre de couches d'hydratation plus faible que celles du calcium. La réaction avec le barium est stériquement favorisée. Aucun autre cation ne peut complexer le PNS.

### 2.1.7 Conformation du polymère

Certains changements de conformations du PNS et du PCP peuvent être déterminées par des mesures de viscosité capillaire. La technique est décrite dans l'annexe 3.10.

#### Phase microgel réticulée du PNS

Les mesures obtenues sont représentées sur la figure 2.25. Nous remarquons que la valeur de la viscosité est stable jusqu'à une certaine concentration en calcium (environ 10 $mmol/L$)

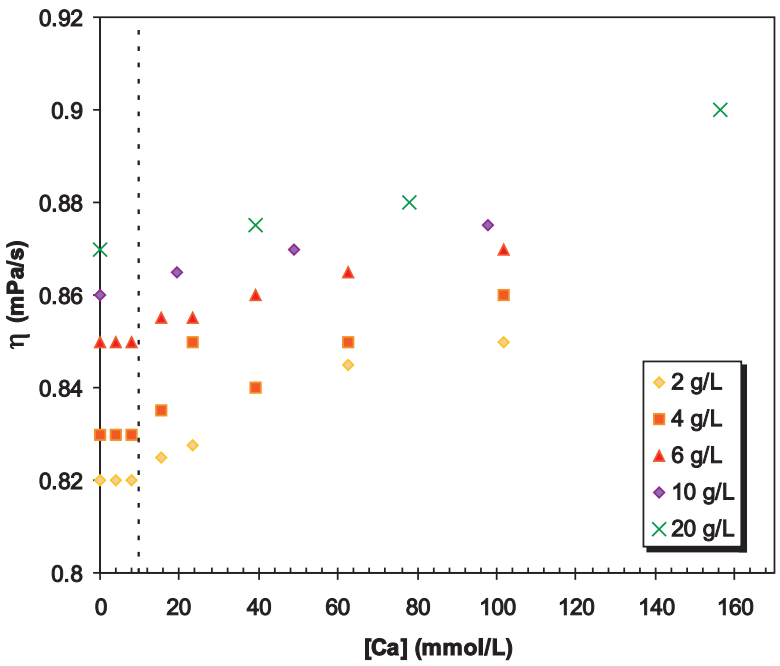


FIG. 2.25 – Evolution de la viscosité capillaire d'une solution de PNS en fonction de la concentration en calcium pour différentes concentrations en PNS : 2, 4, 6, 10, 20 g/L.

à partir de laquelle la viscosité augmente de façon continue. Nous expliquons ce phénomène par le pontage inter-moléculaire de deux fonctions sulfonates appartenant à deux chaînes polymères différentes. Un pontage intra-moléculaire aurait eu pour conséquence une diminution de la fraction volumique et donc de la viscosité de la solution. La validité de cette hypothèse est confirmée par la précipitation du PNS en présence uniquement de barium et par un pontage intra-moléculaire défavorisé stériquement en raison de la rigidité de la chaîne polymère. Le calcium agit donc comme un pont entre deux fonctions sulfonates créant alors un gel de taille micrométrique. Au delà de 6 $g/L$ en polymère, dès l'ajout de quelques $mmol$ de calcium par litre, la viscosité augmente directement sans passer par un plateau, ce qui nous laisse supposer que l'état du PNS est, dès l'ajout des premières gouttes de calcium, sous la forme d'un microgel réticulé.

**Phase semi-diluée**

La technique de viscosité capillaire permet de mettre en évidence également la transition de l'état dilué à l'état semi-dilué du PNS et du PCP. L'état dilué se rapporte à l'état du polymère pour lequel les pelotes de polymères sont indépendantes les unes des autres. On observe alors

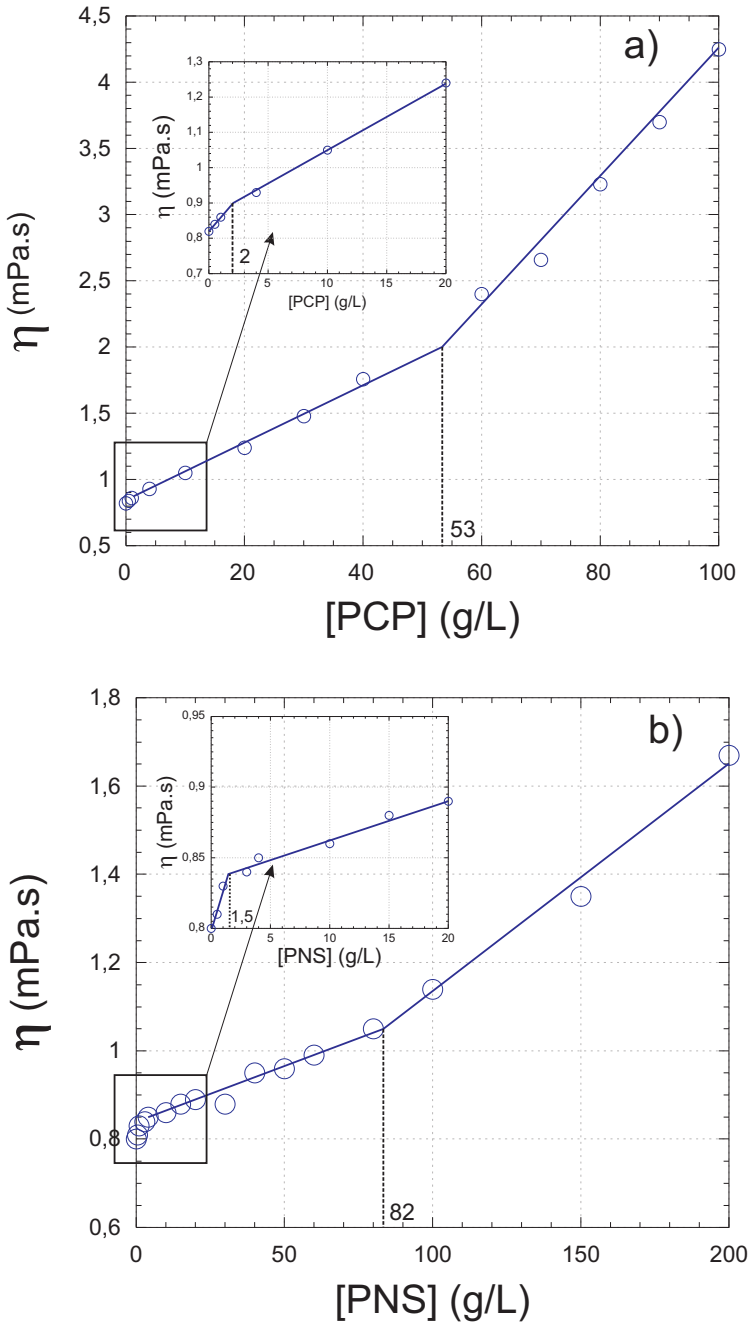


FIG. 2.26 – Viscosité capillaire d'une solution de PCP (Figure a)) et de PNS (Figure b)) en l'absence de calcium.

un recouvrement des pelotes de polymère et interdiffusion des chaînes de polymère pour former un réseau. Le passage d'un régime dilué à un régime semi-dilué s'accompagne d'une variation des propriétés d'écoulement. L'évolution de la viscosité du PCP est représentée sur la figure 2.26a) et celle du PNS sur la figure 2.26d). Le changement de pente permet de déterminer la concentration de passage du régime dilué au régime semi-dilué appelé $c^*$ pour le PCP et le PNS :

$$c^*_{PNS} = 82g/L \tag{2.11}$$

et

$$c^*_{PCP} = 53g/L \tag{2.12}$$

Par ailleurs, si l'on fait un grossissement aux plus faibles concentrations en polymère, nous relevons un changement de pente de la viscosité à 2 $g/L$ pour le PCP (cf. figure 2.26a)) et à 1.5 $g/L$ pour le PNS (cf. figure 2.26b)).

A partir des valeurs de viscosité intrinsèque du polymère en solution nous pouvons remonter au rayon de gyration du polymère à l'aide de l'equation de Flory-Fox [Flory and Fox, 1951] :

$$[\eta] = C\frac{R_G^3}{M} \tag{2.13}$$

avec $[\eta]$ la viscosité intrinsèque, $\phi$ la constante de Flory dans le cas de sphères dures $C = 1,357.10^{25}\ mol^{-1}$, $R_G$ le rayon de gyration et $M$ la masse moléculaire du polymère.

Nous remarquons, que ce soit pour le PCP (cf. figure2.27 b)) ou le PNS (cf. figure2.27 d)), le rayon de gyration du polymère reste constant jusqu'à 3 $g/L$ pour le PCP et jusqu'à 1.5 $g/L$ pour le PNS dans un second temps. Ensuite le rayon de gyration chute brutalement. Pour le PNS nous passons d'un rayon de 4.5 $nm$ à 0.5 $g/L$, à 2.2 $nm$ à 50 $g/L$ et pour le PCP nous passons d'un rayon de 7 $nm$ à 0.5 $g/L$, à 5.7 $nm$ à 20 $g/L$. Dans un second temps, le rayon augmente nettement pour le PCP plus doucement pour le PNS. Ce comportement est caractéristique d'un polyélectrolyte [Staudinger, 1950]. Pour les faibles concentrations, la chute du rayon de gyration avec l'augmentation de la concentration s'explique par la condensation des ions sodium qui s'accompagne d'une diminution des répulsions électrostatiques. Pour les plus fortes concentrations, la hausse du rayon de gyration vient de la pression osmotique des contre-ions. En effet, la force ionique dans la pelote de polymère est bien supérieure à celle du solvant extérieur ce qui provoque l'expansion du polymère. Précisons que la valeur du rayon de gyration garde un sens physique tant que nous restons dans le domaine dilué. Au delà de ce

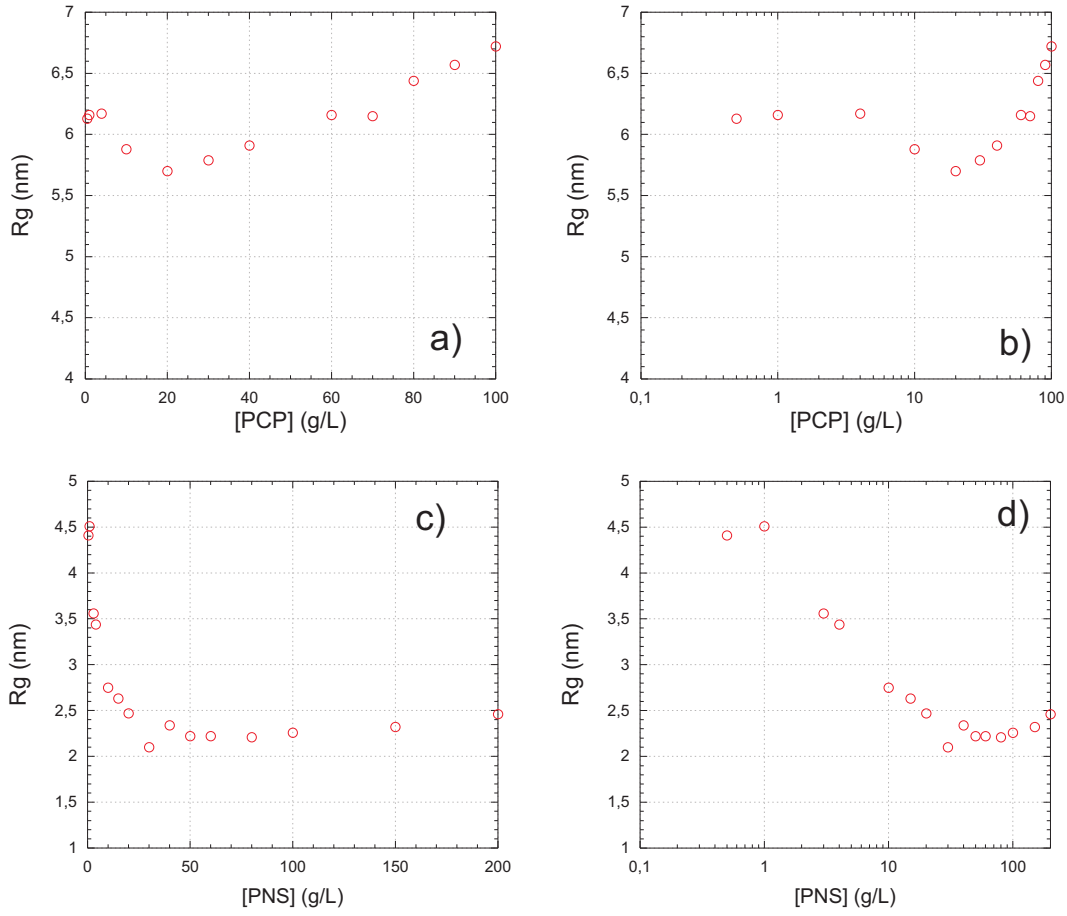


FIG. 2.27 – Evolution du rayon de gyration du PCP (Figure a) en échelle linéaire et b) en échelle semi-log) et du PNS (Figure c) en échelle linéaire et d) en échelle semi-log) dans de l'eau pure en fonction de sa concentration.

régime, les pelotes rentrent en contact, s'interpénètrent et perdent leur conformation sphérique.

**Phase concentrée**

Pour mettre en évidence le passage de la phase semi-diluée à la phase concentrée du PCP nous réalisons une dessiccation à $60°C$ d'une solution de PCP à 220 $g/L$.

La chute du nombre de molécules d'eau liées par motifs d'oxyéthylènes en fonction du temps est progressive. Nous n'observons pas de changement de pente brusque au cours de la dessiccation. C'est pourquoi nous traçons les tangentes aux deux extrémités de la courbe pour en déduire approximativement la nombre de molécules d'eau qui correspondent au passage d'une phase à l'autre. Nous relevons 2 molécules d'eau par motif oxyéthylène soit une concentration en PCP de 670 $g/L$. La frontière de la phase semi-diluée à la phase concentrée est donc de 670

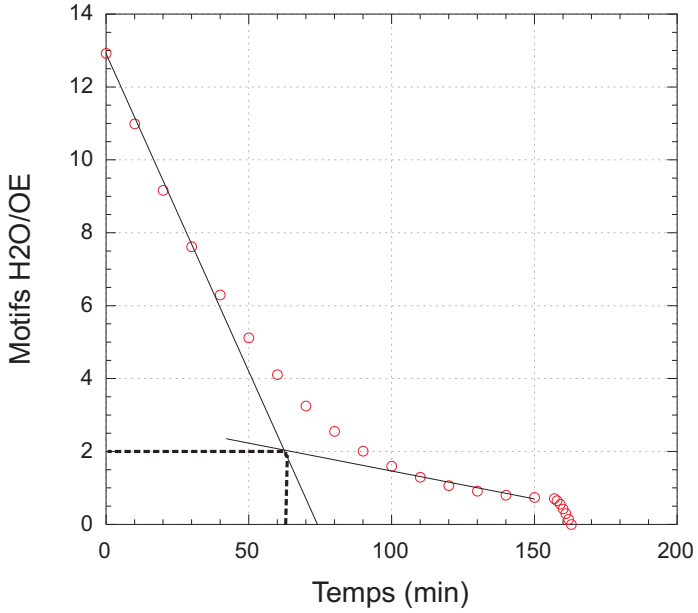


FIG. 2.28 – Evolution du nombre de molécules d'eau liées par motif oxyéthylène en fonction du temps au cours d'une dessiccation d'une solution de PCP.

$g/L$. Nous supposons que la frontière semi-diluée/concentrée pour le PCP est du même ordre de grandeur que celle du PNS. Donc, en aucun cas la frontière diluée/semi-diluée observée en viscosité capillaire ne peut être attribuée au passage dans le domaine concentré.

### 2.1.8 Diagramme de phase des fluidifiants

A partir des résultats précédents nous pouvons dresser le diagramme de phase des deux fluidifiants. Le diagramme de phase du PNS exposé sur la figure 2.29 et celui du PCP exposé sur la figure 2.30 nous donnent l'"état" du polymère dans la suspension ce qui nous instruit sur sa conformation pré-adsorption.

Le PNS peut exister sous trois "états" ou phases :

- Phase diluée : le polymère est sous la forme de pelotes statistiques, appelés coïls. La chaîne de polymère est repliée sur elle même. Ces pelotes, chargées négativement, sont répulsives entre elles (phase 1). Les frontières ont été déterminées par des mesures de viscosité capillaire, pour la frontière qui correspond à une augmentation de la concentration calcium, et par la technique de la pression osmotique que nous allons détailler dans la sous section suivante pour la frontière qui correspond à une augmentation de la concentration en polymère.

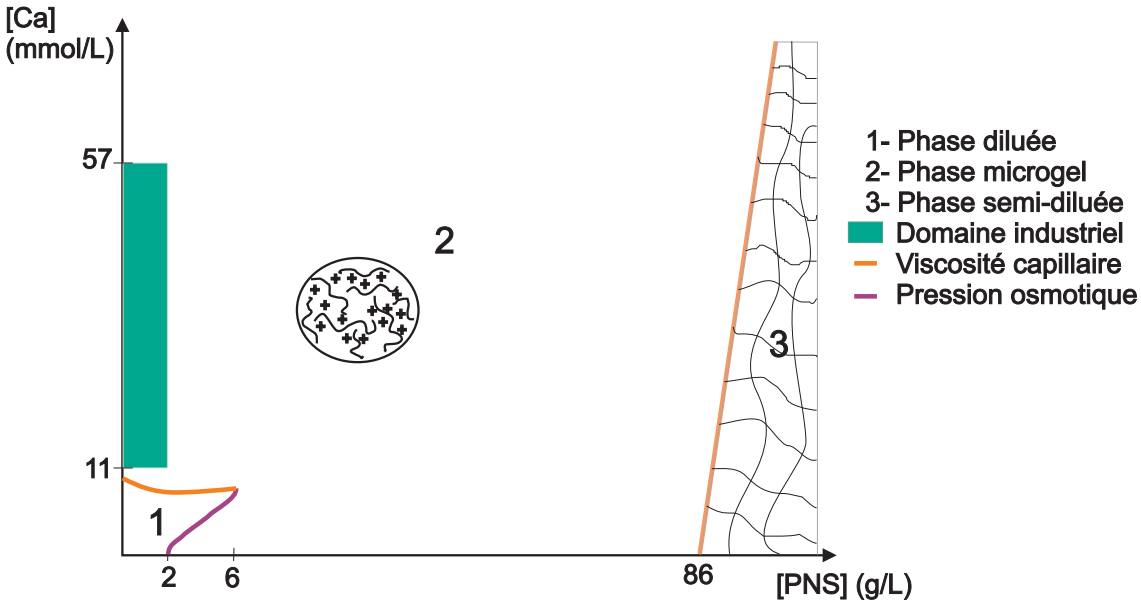


FIG. 2.29 – Diagramme de phase du PNS.

- Micro-gel réticulé : au delà d'une certaine concentration en calcium et en polymère les ions Ca relient des chaînes moléculaires entre elles (phase 2) par l'intermédiaire de deux fonctions sulfonates ( $-SO^{3-}$ ) appartenant à deux chaînes différentes. En effet le Ca ne pourrait pas ponter deux fonctions sulfonates appartenant à la même chaîne comme nous l'avons démontré. Des ponts sont créés entre les chaînes de polymère à partir d'une certaine concentration en calcium ou d'une certaine pression en calcium libre. Un réseau gélifié microscopique se forme. Le polymère dans les conditions industrielles se trouve dans cet état. La concentration moyenne de PNS das une suspension de plâtre est de 1.2 $g/L$.
- Phase semi-diluée : A forte fraction volumique en polymère, la structure du polyélectrolyte dans l'espace change. Les chaînes de polymère s'interpénètrent. Cette phase s'appelle la phase semi-diluée (phase 3). Elle a été délimitée par la mesure de viscosité capillaire.

Le PCP peut exister sous trois "états" ou phases :

- Phase diluée répulsive : pour un rapport $Ca/CO_3^- < 0.43$ la complexation du squelette n'est pas totale comme nous l'avons montré à la section 2.1.4, les forces électrostatiques générées par les fonctions carboxylates non complexées induisent des forces de répulsion entre monomères, dépliant la chaîne carboxylate. Nous appelons cette phase la phase diluée répulsive.

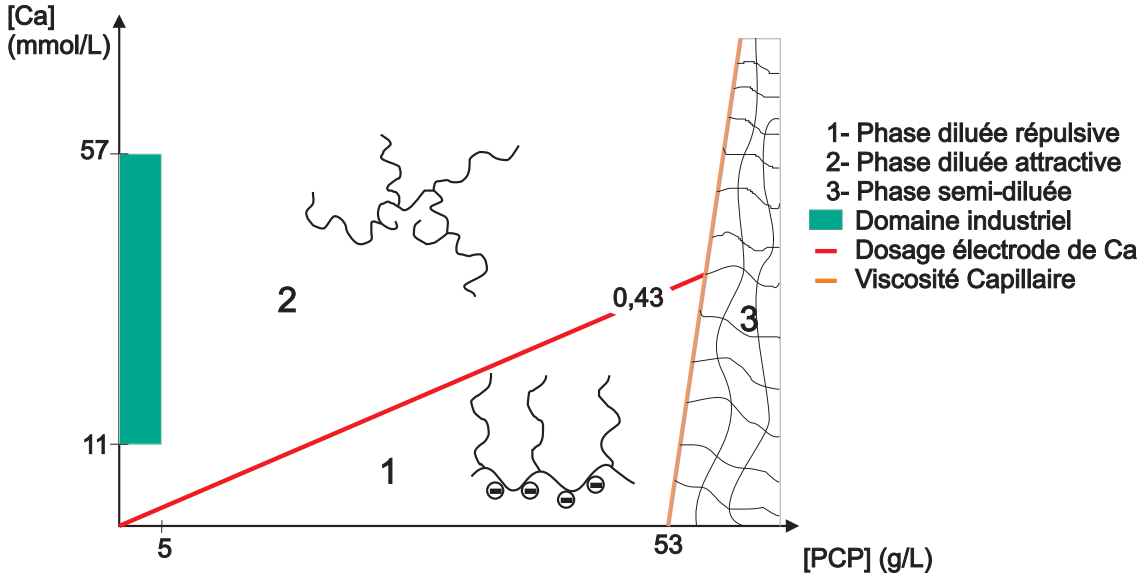


FIG. 2.30 – Diagramme de phase du PCP.

- Phase diluée attractive : pour un rapport $Ca/CO_3^- > 0.43$ l'ensembles des fonctions carboxylates ont été complexées provoquant alors l'effondrement l'ensemble de la chaîne car l'eau devient un mauvais solvant pour les monomères les rendant attractifs les uns avec les autres. Nous appelons cette phase la phase diluée attractive. Le PCP dans les conditions industrielles se trouve dans cet état. La concentration moyenne de PCP dans une suspension de plâtre est de 0.4 $g/L$.
- Phase semi-diluée : comme pour le PNS cette phase a été mise en évidence par l'intermédiaire des mesures de viscosité capillaire.

### 2.1.9 Pression Osmotique

La pression osmotique d'une solution polymère décrit la thermodynamique de la solution de polymère par l'intermédiaire de son énergie libre. C'est un moyen d'appréhender le système de façon globale. La pression osmotique prend donc en compte tous les paramètres critiques, toutes les interactions (monomère-monomère, polymère-polymère, polymère-monomère). Pour isoler un paramètre ou une conformation, il est nécessaire de modéliser le système. Tout changement de pente de la pression osmotique correspond à un changement de conformation.

**Méthode expérimentale**

Cette méthode de la pression osmotique a été utilisée dans d'autres travaux [Parsegian et al., 1986, Prouty et al., 1985, Rohrsetzer et al., 1986, Veretout et al., 1989, Boisvert et al., 2001] et a été adaptée à cette étude. La pression osmotique de la solution du polyéthylèneglycol de masse moléculaire $M_w = 35000\ g/mol$ a été mesurée pour différentes concentrations par osmométrie et décrite par ailleurs [Parsegian et al., 1986, Rohrsetzer et al., 1986]. Ainsi, la pression osmotique, pour chaque concentration en PEG est connue avec précision. Des tubes de dialyse ont été remplis par la solution en PNS et PCP et immergés dans le réservoir de PEG qui joue le rôle d'un compresseur osmotique. A l'équilibre, la pression osmotique est la même des deux côtés de la membrane de dialyse. Si on connaît la concentration en PEG, on connaît la pression osmotique de la suspension. Donc, la dépendance en concentration de PNS ou de PCP sur la pression osmotique est connue. Les tubes de dialyse de cellulose régénérée sont fournis par Roth. Ni le PNS ou le PCP, ni le PEG ne peut passer à travers la membrane. Seul les ions et le solvant peuvent la traverser. Nous avons attendu deux mois pour atteindre l'équilibre. Un tube de dialyse est représenté sur la figure 2.31.

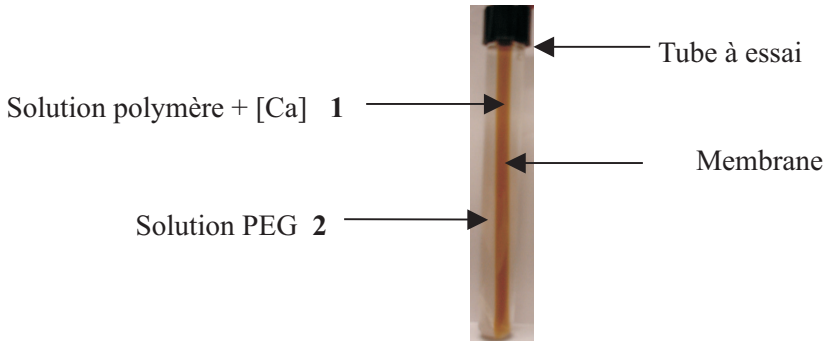


FIG. 2.31 – Le cliché représente un tube à essai dans lequel on a placé une membrane osmotique remplie d'une solution PNS avec un rapport Ca/PNS fixé. Cette membrane baigne dans une solution de PEG de concentration fixée. C'est cette concentration qui va imposer une certaine pression osmotique à l'intérieur de la membrane. Sous l'effet de cette pression la solution de PNS va s'équilibrer (ne laissant passer que les ions et l'eau) pour obtenir un état thermodynamiquement stable au bout de 2 mois.

Nous avons étudié l'influence de l'ajout du calcium aux solutions de PNS et de PCP. Du $CaCl_2$ a été ajoutée à la solution de PNS pour les ratios molaires suivants : $Ca^{2+}/monomere =$ 0.5, 2, 4 et à la solution de PCP pour les ratios molaires suivants : $Ca^{2+}/monomere = 0.5$, 1, 2, 4, 10.

**Théorie**

A l'équilibre, on a de part et d'autre de la membrane de dialyse :

$$\mu^2_{solvant}(T, P_2) = \mu^1_{solvant}(T, P_1 = P_2 + \pi) \tag{2.14}$$

On en déduit que :

$$\frac{\pi}{\rho.k.T} = 1 + A_2\rho + A_3\rho^2... \tag{2.15}$$

où $A_2$ représente de deuxième coefficient du viriel.

Si $A2 > 0$, on considère que le système est répulsif, les polymères se repoussent les uns les autres. Si $A2 < 0$, on considère que le système est attractif, les polymères s'attirent et s'enchevêtrent. L'expression de $A_2$ s'exprime en fonction du paramètre de Flory, $\chi$, qui caractérise la qualité du solvant. Nous utilisons une expression de $A_2$ qui est utilisée normalement pour les polymères non ionisés :

$$A_2 = \frac{1/2 - \chi}{V_1}\left(\frac{V_2}{M_2}\right)^2 \tag{2.16}$$

avec $V_1$ le volume molaire du solvant (pour l'eau à 25°C $V_1 = 18.068$) et $V_2$ le volume molaire du polymère et $M_2$ la masse molaire du polymère. La densité du polymère a été prise égale à 1.09 pour le PCP et à 1.44 pour le PNS.

Si $\chi > 1/2$, on est en mauvais solvant, si $\chi < 1/2$, on est en bon solvant. Dans un bon solvant, les interactions solvant-polymère sont attractives. Les interactions entre les segments de polymère sont répulsives. Le polymère développera des interactions avec les molécules de solvant au détriment des interactions entre polymères. Dans un bon solvant le paramètre de volume exclu est positif.

Dans un mauvais solvant, les interactions solvant-polymère sont faiblement attractives ou répulsives. De ce fait, le volume exclu peut être positif nul ou négatif selon la température. La solubilité est faible et le polymère aura une grande tendance à précipiter si la température est modifiée ou si la concentration en polymère augmente.

**Résultats**

Une fois l'équilibre atteint (au bout de deux mois) le contenu des sacs osmotiques est analysé. Nous mesurons par la technique Total Organic Carbone, présentée en annexe 3.12, la concentration en polymère. Les résultats obtenus sont exposés sur les figures 2.32 a) et b), pour le PNS, et sur les figure 2.33 a) et b) pour le PCP.

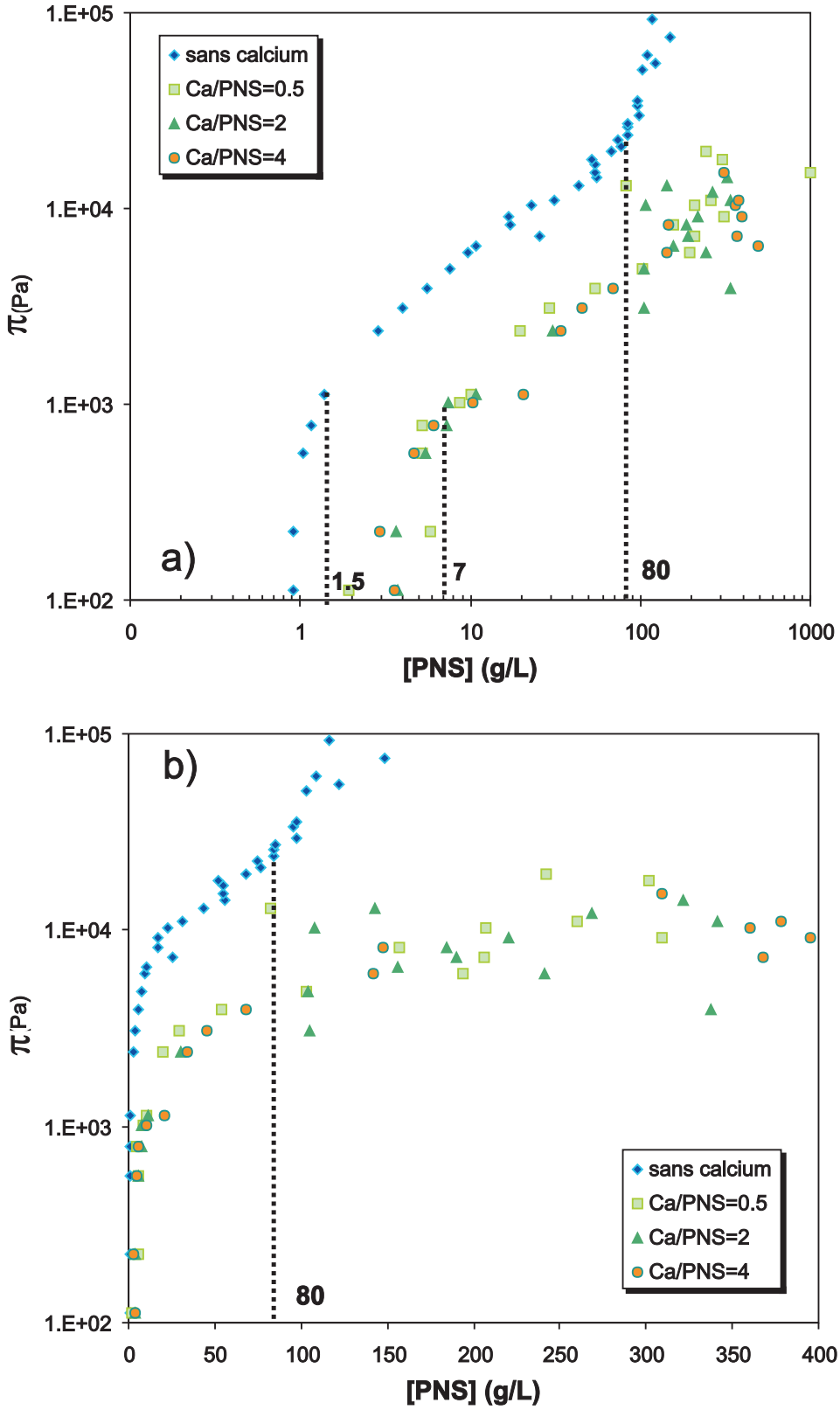


FIG. 2.32 – Evolution de la Pression Osmotique d'une solution de PNS pour différents ratios molaires $Ca^{2+}/monomere$ = 0, 0.5, 2, 4 en fonction de la concentration en polymère (figure a) échelle log-log; figure b) échelle semi-log).

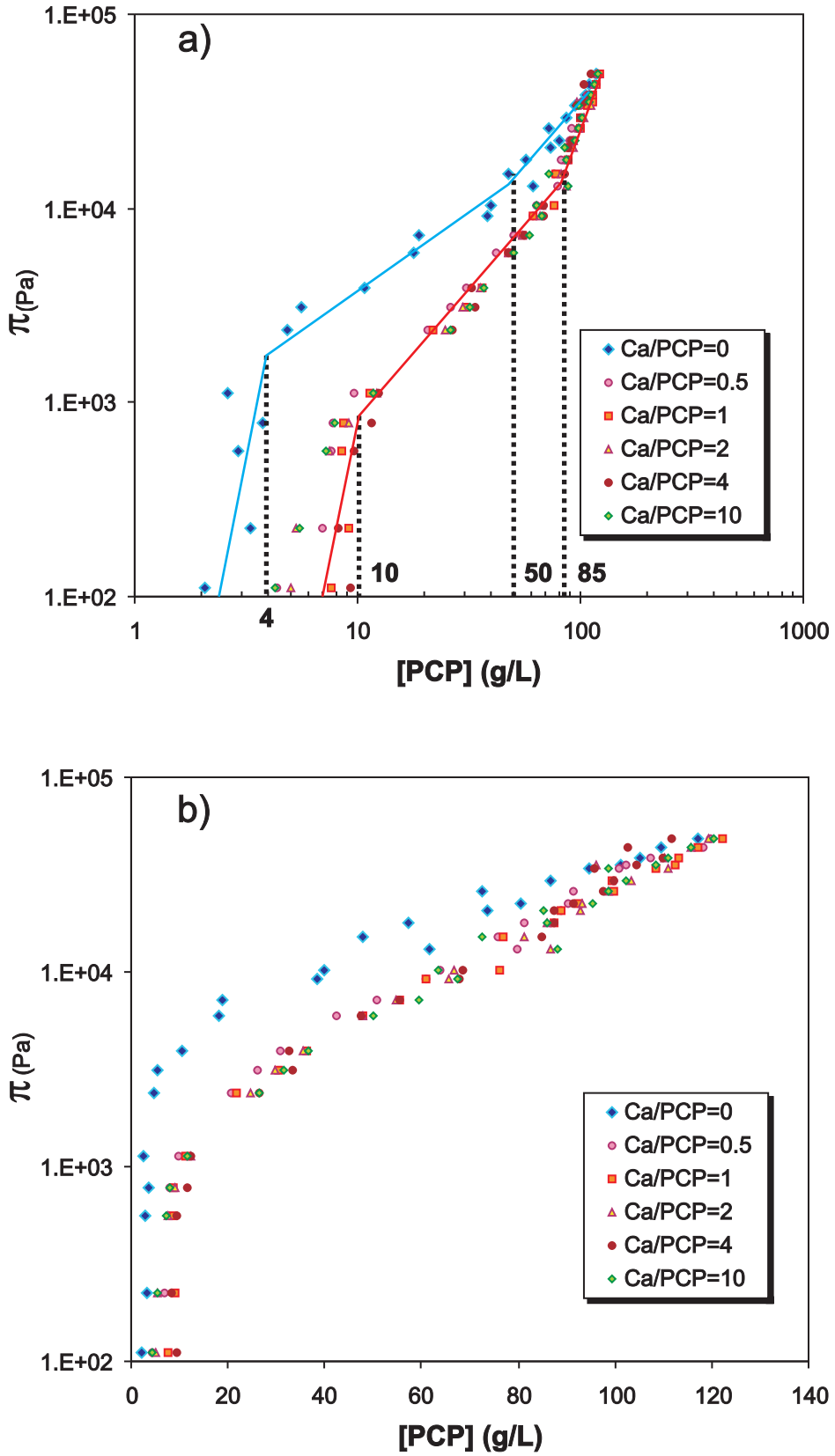


FIG. 2.33 – Evolution de la Pression Osmotique d'une solution de PCP pour différents ratios molaires $Ca^{2+}/monomere$ = 0, 0.5, 1, 2, 4, 10 en fonction de la concentration en polymère (figure a) échelle log-log; figure b) échelle semi-log).

Nous remarquons que quelque soit le ratio molaire en calcium de la solution le comportement des différentes solutions de PNS et de PCP sont similaires.

Les changements de pentes observés sur les courbes pression-concentration en polymère caractérisent un changement d'état du polymère.

Pour le PNS sans ajout de calcium, nous mettons en évidence deux transitions changements de pentes (cf. figure 2.32a)). Les concentrations de transition sont : 1.5 $g/L$ et 80 $g/L$. Nous verrons dans la sous section suivante en suivant l'évolution de la charge effective et du rayon du polymère que seule le changement de pente observé à 80 $g/L$ correspond à une transition de phase, celle du domaine dilué au domaine semi-dilué. Cette valeur confirme bien la valeur trouvée par viscosimétrie capillaire : $c^* = 82\ g/L$.

Pour le PNS avec ajout de calcium, nous mettons en évidence une transition correspondant à deux états du polymère : dilué et microgel réticulé comme nous l'avons détaillé dans la section précédente. Nous relevons $c_{microgel} = 7\ g/L$.

Pour le PCP sans ajout de calcium, nous mettons en évidence deux transitions. Les concentrations de transition sont : 4 $g/L$ et 50 $g/L$. Comme pour le PNS, nous verrons dans la sous section suivante en suivant l'évolution de la charge effective et du rayon du polymère que seule le changement de pente observé à 50 $g/L$ correspond à une transition de phase, celle du domaine dilué au domaine semi-dilué. La valeur relevée corrobore le résultat trouvé par viscosité capillaire : $c^* = 53\ g/L$.

De même, pour le PCP avec ajout de calcium, nous mettons en évidence une transition correspondant à deux états du polymère : dilué et semi-dilué. Nous relevons $c^*_{PCP} = 85\ g/L$.

A partir des courbes de pression osmotique nous pouvons calculer le paramètre de Flory d'une solution salée ou non dans le domine dilué. Le paramètre de Flory, $\chi$, est relié de façon simple au deuxième coefficient du viriel $A_2$ par la relation de Flory-Huggins 2.16.

Dans le tableau nous détaillons les valeurs expérimentales des données et la valeur du paramètre de Flory correspondant. Nous considérons que la paramètre de Flory pour les différents

concentrations en calcium pour le PNS et le PCP est égal.

| Nature du fluidifiant | $M_2$ (g/mol) | $A_2$ | $\chi$ |
|---|---|---|---|
| PNS sans Ca | 10000 | 63.9 | 0.469 |
| PNS avec ca | 10000 | 5.3 | 0.497 |
| PCP sans Ca | 27000 | 20.1 | 0.478 |
| PCP avec Ca | 27000 | 14.8 | 0.484 |

Nous remarquons que le paramètre de Flory du PNS dans un environnement en ions calcium est supérieur au PCP. L'eau est donc un meilleur solvant pour le PCP que le PNS dans une solution à forte concentration en calcium ce qui est le cas d'une suspension de gypse ou de plâtre.

Par la suite à l'aide du modèle HNC et Poisson Boltzman nous allons caractériser ses différentes phases.

**Modélisation HNC**

Notre dispersion de polymères peut être assimilée à un mélange de sphères dures chargées réparties dans un milieu continu, l'eau, caractérisée par une constante diélectrique $\epsilon = 78$ et une viscosité $\eta_0$. Dans le cas des dispersions de polymères, les tailles des polymères et des ions sont suffisamment plus grandes que celles des molécules de solvant. Il ne sera pas nécessaire de prendre en compte de façon explicite le caractère discret des molécules d'eau dans les calculs et le solvant peut être considéré comme un milieu continu.

Le modèle correspondant est le modèle primitif (MP) et cette approche nous permet d'accéder à tous les outils proposés par la thermodynamique statistique. Ce modèle possède l'avantage de prendre en compte, de façon explicite ; toutes les espèces présentes dans le système. Il prend en compte toutes les corrélations et traite, de façon implicite, de la condensation des ions. Ce modèle a été développé par Belloni [Belloni, 1986, Belloni et al., 1984].

Le comportement des systèmes chargés dans le modèle primitif est régit par deux caractéristiques : un potentiel coulombien de portée infinie et une condition d'électroneutralité qui impose la présence d'au moins deux espèces ioniques. Le modèle est défini par un ensemble de particules immergées dans un solvant de constante diélectrique $\epsilon = 78$ relié à un réservoir infini de température T. Chaque particule d'espèce i est assimilée à une sphère de rayon $a_i$ et de

nombre de charge effective par pelote $Z_i$. Les concentrations en nombre de particules d'espèce i sont notées $\rho_i$ et données en $m^{-3}$.

Le potentiel d'interaction de paire, $U_{ij}(r)$, entre deux particules i et j, de rayon $a_i$ et $a_j$, séparés par une distance r est donné par le potentiel coulombien à grande distance :

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \tag{2.17}$$

On définit la longueur de Bjerrum comme étant la distance à partir de laquelle l'énergie coulombienne est égale à l'énergie thermique kT :

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r L_b kT} = 1 \tag{2.18}$$

Pour un système donné, le facteur $L_b$ est constant. Il est égal à 0.72 $nm$ dans le cas d'un système aqueux à 25 °C. Ce facteur joue un rôle déterminant sur la condensation des ions sur les sites actifs de la chaîne polymère, et à fortiori, sur la structure du nuage ionique entourant les particules.

Une condition fondamentale dans les systèmes chargés incluse dans le modèle primitif, est la condition d'électroneutralité macroscopique, définie par la relation suivante :

$$\sum \rho_i z_i = 0 \tag{2.19}$$

Les grandeurs thermodynamiques sont calculées à partir des fonctions de distribution. Ainsi, l'énergie interne du système est définie à partir des fonctions de distribution totales, $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$, selon l'équation :

$$\frac{U}{NkT} = 2\pi L_b \rho \sum x_i x_j Z_i Z_j \int h_{ij}(r) r.dr \tag{2.20}$$

avec $x_i = \frac{\rho_i}{\rho}$ et $\rho$ la concentration totale en nombre de l'ensemble des espèces.

Le coefficient osmotique, donné par l'équation du viriel est défini à partir de la fonction de distribution, selon l'équation :

$$\frac{\pi}{\rho kT} = 1 + 1/3\frac{U}{NkT} + \frac{2}{3}\pi\rho \sum x_i x_j \sigma_{ij}^3 g_{ij}(\sigma_{ij}) \tag{2.21}$$

avec $\sigma_{ij}$ est le diamètre des sphères dures.

Ce modèle est utilisé pour le calcul de la pression osmotique de notre dispersion de polyélectrolytes. Les grandeurs connues du problème sont :

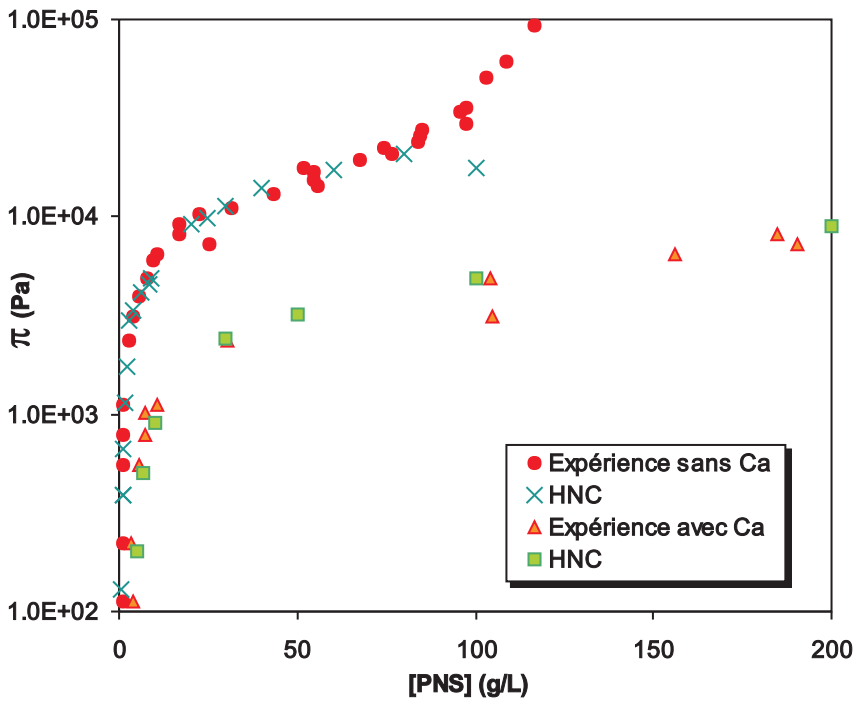


FIG. 2.34 – Comparaison des courbes de pression osmotique du PNS avec et sans calcium expérimentales et théoriques à l'aide du modèle HNC.

- la concentration en nombre de pelotes statistiques à partir de la masse moléculaire d'une chaîne et de la concentration du polymère dans la solution finale.
- la concentration en sel dans la solution du reservoir en PEG.
- la concentration en sel dans la dispersion.

Le paramètre ajustable de modélisation est la charge effective $Z_{eff}$. Ce paramètre fixe la valeur du rayon de gyration $R_g$ du polyélectrolyte par la relation suivante [Kuhn et al., 1950] :

$$R_g = (N^{1/3} L_b^{1/3} b^{2/3}) Z_{eff}^{2/3} \tag{2.22}$$

*Cas du PNS*

Le modèle HNC permet de calculer la pression osmotique du PNS en fonction de sa concentration en ajustant la charge effective de la pelote. Le rayon de gyration étant déterminé par la relation 2.22. Pour ce faire nous utilisons un programme Fortran réalisé par Belloni. Les valeurs expérimentales intégrées dans le programme sont :

- la constante diélectrique : pour une solution non salée on prend $\varepsilon = 78$ et pour une suspension salée on prend $\varepsilon = \frac{78}{2} = 39$ pour rendre compte la divalence des ions calcium.

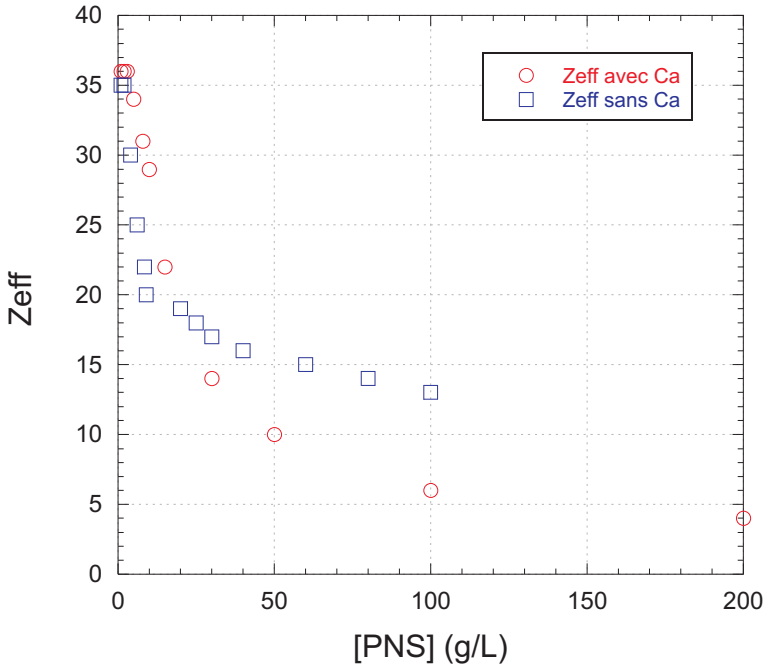


FIG. 2.35 – Variation de la charge effective des pelotes de PNS en fonction de leur concentration.

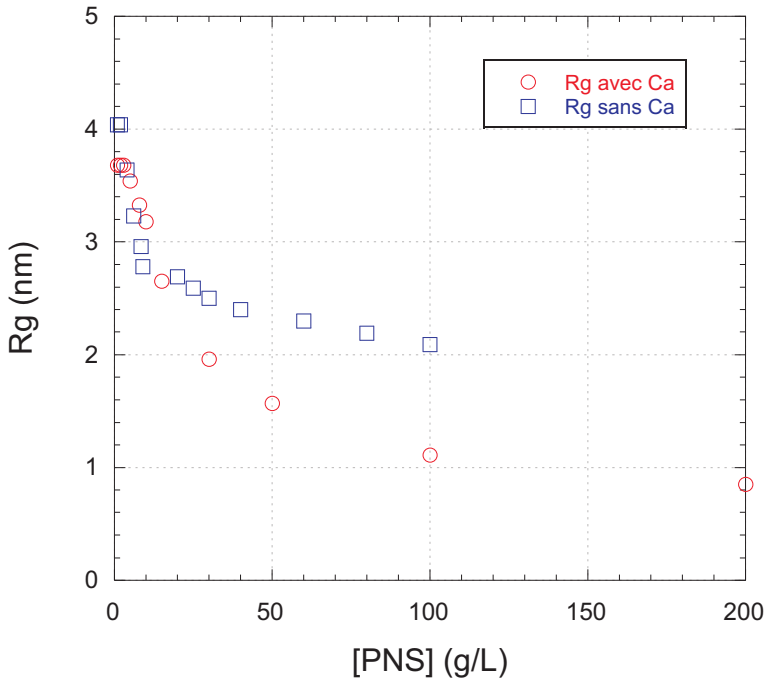


FIG. 2.36 – Variation du rayon des pelotes de PNS en fonction de leur concentration.

- la température : T=298 $K$.
- la concentration en polyions (polymère) exprimée en $mol/L$ en prenant $M_w = 10000\ g/L$ pour le PNS et $M_w = 27000\ g/L$ pour le PCP.
- la concentration ionique exprimée en $mol/L$.

La charge effective est donc le seul paramètre ajustable du modèle. Nous avons superposé la courbe de pression osmotique du PNS sans calcium et la courbe du PNS dont le ratio molaire en calcium est égal à $Ca/PNS = 4$ sur la figure 2.32. La pression est exprimée simplement sur la figure a), et sur la figure b) elle exprimée en terme de $\pi/\rho kT$.

La courbe de la solution de PNS non salée présente trois domaines :

- phase diluée $[PNS] \leq 1.5\ g/L$ : Cette partie a été modélisée en fixant la charge effective égale à 36, valeur qui reste constante jusqu'à 1.5 $g/L$, la concentration de transition vers le domaine semi-dilué. Le rayon des pelotes reste donc constant égal à 4 $nm$ (cf. figure 2.36). Cela corrobore parfaitement les résultats de la viscosité capillaire puisque le domaine où le rayon de gyration reste constant va jusqu'a 1.5 $g/L$. Nous remarquons que la charge structurelle d'une pelote de masse molaire de 10000 $g/mol$ est de 40 environ. En régime dilué le PNS est donc quasiment dissocié. Les mesure de potentiel Zeta nous donnaient une charge inférieure égale à 24.
- phase diluée $1.5\ g/L \leq [PNS] \leq 80\ g/L$ : A plus forte concentration les distances entre pelotes diminuent et la force ionique augmente et donc la pression du contre-ion qui écrante la charge du sulfonate augmente aussi. L'énergie apportée par la compression devient suffisante pour permettre une condensation des contre-ions. Nous ne changeons pas de phase pour autant, nous sommes toujours en phase diluée mais la charge effective des pelotes dans ce domaine diminue. C'est la raison pour laquelle nous observons une diminution du rayon de gyration du polymère dans ce second domaine comme nous l'observions en viscosité capillaire. C'est ce qui explique le changement de pente observé. Ainsi, la charge décroît passant de 35 à 14. La charge ne s'annule pas complètement. Le rayon de gyration est quant à lui divisé par deux passant de 4 à 2 $nm$. Ces valeurs se rapprochent très sensiblement des valeurs obtenues par viscosité capillaire à partir desquelles nous voyons le rayon passer de 4.5 à 2.2 $nm$ (cf. figure 2.27).
- phase semi-diluée $[PNS] \geq 80\ g/L$ : Dès $80g/L$, les pelotes commencent à rentrer en contact. Nous pénétrons dans le domaine semi-dilué, en témoigne le fort changement de

pente de la courbe $\pi = f([PNS])$. La valeur de la frontière trouvée par viscosité capillaire est très proche (80 $g/L$) de celle obtenue par pression osmotique. Le passage dans le domaine semi-dilué s'accompagne d'une divergence des résultats prédits par la modélisation HNC. Le domaine concentré peut être modélisé par un modèle de Poisson Boltzman.

La courbe de la solution de PNS avec calcium présente deux domaines :

- phase diluée $[PNS] \leq 7\ g/L$ : Cette partie a été modélisée en fixant la charge effective égale à 35, valeur qui reste constante jusqu'à 7 $g/L$, la concentration de transition vers le domaine microgel. Le calcium dans cet état n'a pas d'effet sur la charge effective du polymère.
- phase microgel $7g/L \leq [PNS]$ : Dans ce domaine l'effet calcium est plus fort. Les pelotes rentrent en contact facilitant alors le pontage intermoléculaire. Nous passons donc dans la phase microgel. Le calcium condense sur les fonctions sulfonates. La charge effective aura la même tendance que sans calcium dans un premier temps, mais va atteindre des valeurs plus faibles dans un second temps. Nous constatons une certaine cohérence avec les résultats des expériences de potentiel zeta, même si les valeurs issues de la modélisation HNC sont plus fortes. A 80 $g/L$ la charge effective de la pelote est de 7 soit deux fois moins que sans calcium. La charge effective vaut 4 à 200 $g/L$, les fonctions actives sont quasiment écrantées. Le rayon de gyration dans ce domaine passe de 3.8 à 0.9 $nm$.

*Cas du PCP*

La courbe de la solution de PCP non salée présente deux domaines :

- phase diluée $[PCP] \leq 4\ g/L$ : Cette partie a été modélisée en fixant la charge effective égale à 17, valeur qui reste constante jusqu'à 4 $g/L$ la concentration de transition vers le domaine semi-dilué. Le rayon des pelotes reste donc constant égal à 6 $nm$ (cf. figure 2.36). En viscosité capillaire le domaine où le rayon reste constant allait jusqu'à 2 $g/L$. Nous remarquons que la charge structurelle d'une pelote de masse molaire de 27000 $g/mol$ dont 7000 constituant le squelette du polymère est de 55 environ. Avec une charge effective de 17 le PCP n'est dissocié qu'à 30%. Ce résultat corrobore les mesures électrophorétiques qui montrent qu'à 1 $g/L$ le PCP n'est dissocié qu'à 22%, sa charge effective étant de 12. 70% des contre-ions sodiums sont donc condensés sur les fonctions carboxylates.
- phase diluée $4\ g/L \leq [PNS] \leq 50\ g/L$ : Le modèle HNC prédit une diminution de la charge effective et donc du rayon de gyration. A plus forte concentration la force ionique

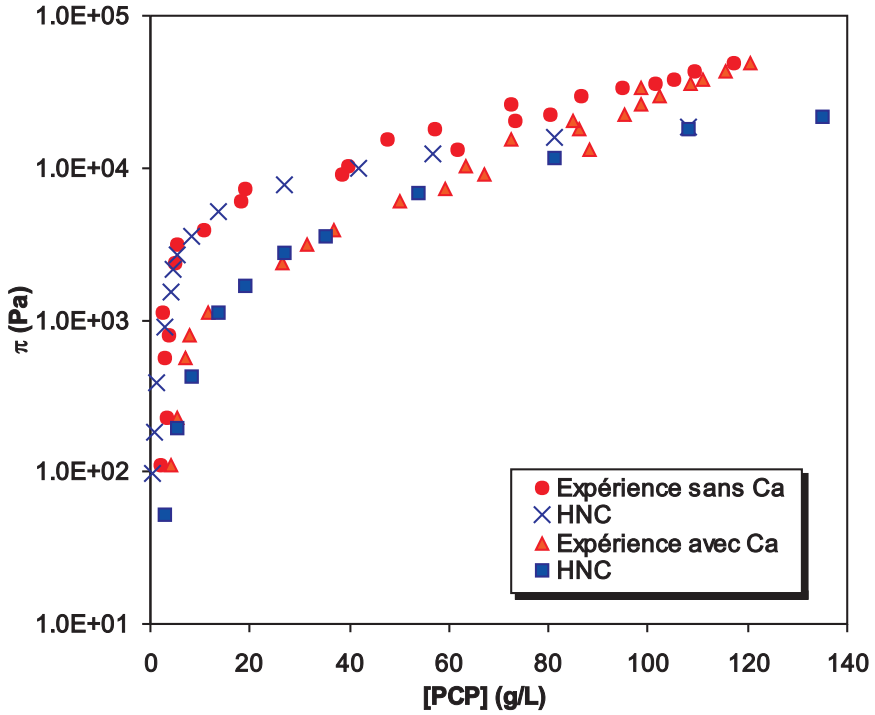


FIG. 2.37 – Comparaison des courbes de pression osmotique du PCP avec et sans calcium expérimentales et théoriques à l'aide du modèle HNC.

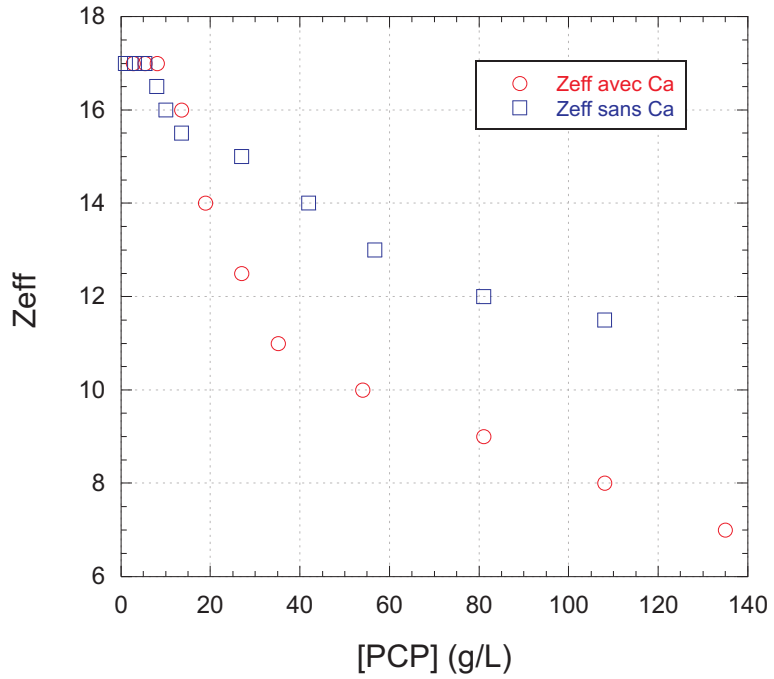


FIG. 2.38 – Variation de la charge effective des pelotes de PCP en fonction de leur concentration.

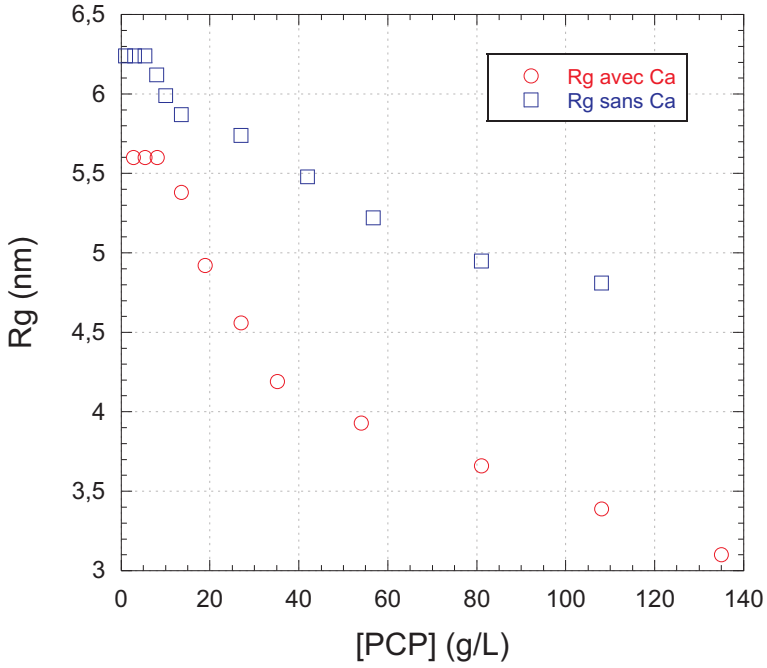


FIG. 2.39 – Variation du rayon des pelotes de PCP en fonction de leur concentration.

augmente ce qui va provoquer l'écrantage des fonctions carboxylates qui ne sont pas encore condensées. Comme pour le PNS ce changement de pente ne correspond pas à une transition de phase. Nous passons d'une charge effective dans le domaine de concentration de 4 $g/L$ à 50 $g/L$ de 17 à 13 et d'un rayon de 6.2 à 5.2 $nm$. En viscosité capillaire la valeur du rayon de gyration varie entre 7 et 5.7 $nm$ mais présente un minimum que nous ne retrouvons pas ici.

– phase semi-diluée $[PNS] \geq 50\ g/L$ : Dès $50g/L$, les pelotes commencent à rentrer en contact. Nous pénétrons dans le domaine semi-dilué, en témoigne le changement de pente de la courbe $\pi = f([PCP])$. La valeur de la frontière trouvée par viscosité capillaire est très proche (50 $g/L$) de celle obtenue par pression osmotique.

La courbe de la solution de PCP avec calcium présente deux domaines :

– phase diluée $[PCP] \leq 10\ g/L$ : Cette partie a été modélisée en fixant la charge effective égale à 17, valeur qui reste constante jusqu'à 10 $g/L$ la concentration de transition vers l'état microgel réticulé. Le calcium dans cet état n'a pas d'effet sur la charge effective du polymère.

– phase diluée $10\ g/L \leq [PCP] \leq 85\ g/L$ : A partir de 10 $g/L$ la force ionique est suffisante pour condenser les fonctions actives. De $10g/L$ à 85 $g/L$ la charge du polymère passe de

17 à 9 ce qui montre que le calcium se condense plus que le sodium sur les sites actifs du PCP. Le rayon de gyration du PCP chute nettement en atteignant presque 3.5 $nm$ à 85 $g/L$.

- phase semi-diluée $[PNS] \geq 85\ g/L$ : Dès $85g/L$, les pelotes commencent à rentrer en contact. Nous pénétrons dans le domaine semi-dilué, en témoigne le changement de pente de la courbe $\pi = f([PCP])$. Le passage dans le domaine semi-dilué s'accompagne d'une divergence des résultats prédits par la modélisation HNC. Le domaine concentré peut être modélisé par un modèle de Poisson Boltzman.

Notons la cohérence entre les courbes de pressions osmotiques et celles de viscosité capillaire pour en déduire les différentes phases (diluée, micro-gel et semi-diluée) et pour la prédiction de la décroissance du rayon de gyration. Nous remarquons par ailleurs une différence dans les valeurs des charges effectives mesurées par potentiel zeta et par pression osmotique. Les raisons de cette différence peuvent venir de la forme du polymère, celle-ci n'est pas forcément parfaitement sphérique. La formule 2.22 liant le rayon de gyration à la charge effective n'est sans doute pas forcément adaptée.

## 2.2 Isothermes d'adsorption

La quantité adsorbée de polyélectrolyte adsorbée est généralement mesurée en faisant la différence entre la quantité de polymère présente avant l'adsorption (celle qui est ajoutée), et celle présente après le contact avec les particules de gypse.

### 2.2.1 Protocole expérimental

Nous étudions l'adsorption du PCP et du PNS sur des particules de gypse broyées de 1 $\mu m$. Nous travaillons sur une suspensions de fraction massique de 16 %. Les suspensions sont tout d'abord homogénéisées pendant 30 minutes, puis centrifugées à 10000 tr/min pendant 30 min, et enfin nous prélevons quelques millilitres de surnageant que nous analysons au Total Organic Carbone de marque Shimadzu 5050A afin de mesurer la concentration du polyélectrolyte à l'équilibre dans la solution.

### 2.2.2 Résultats

La figure 2.40 exprime la quantité de polyélectrolyte adsorbée sur la quantité de gypse en fonction du polyélectrolyte libre dans le surnageant. Les allures des isothermes d'adsorption

montrent un comportement différent pour le PNS et le PCP. On remarque un palier d'adsorption net pour le PCP alors qu'il est moins net pour le PNS. La pente à l'origine des deux isothermes témoigne de la forte interaction entre le polymère et la surface du gypse. Nous avons modélisé les interactions du polyélectrolyte avec la surface que l'on présente dans le chapitre suivant.

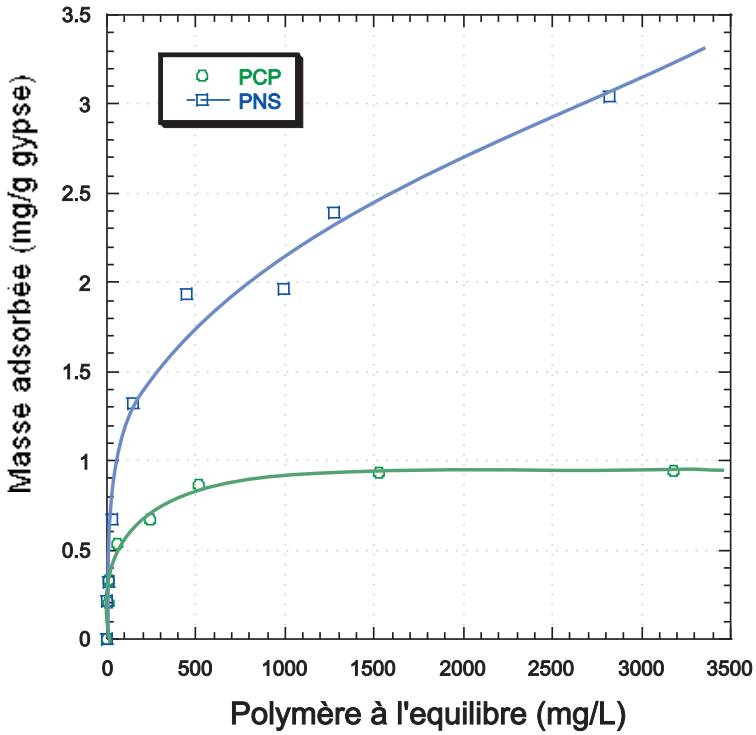


FIG. 2.40 – Isothermes l'adsorption du PCP et du PNS à la surface de particules de gypse de 1 $\mu m$.

### 2.2.3 Modélisation de l'Adsorption

#### Modélisation de l'adsorption d'origine électrostatique

On associe le polyélectrolyte à une pelote statistique dont le rayon de gyration a été déterminé par diffusion de lumière à l'aide de l'appareil Mastersizer ZS. L'ordre de grandeur de ces pelotes est de quelques nanomètres ($R_{gPCP}$= 5.5 $nm$ et $R_{gPNS}$= 3.5 $nm$ en solution à 1 $g/L$ d'après les résultats de la pression osmotique) et celui des particules de l'ordre d'un micromètre. L'adsorption de sphères dures sur une surface solide peut être déterminée par analogie avec un gaz de molécules. Dans ce cas le potentiel chimique est donné par :

$$\mu = -kTln([\frac{2\pi mkT}{h^2}]^{3/2}\frac{V}{N}) \tag{2.23}$$

où N et V sont le nombre de molécules et le volume du "gaz" et m la masse d'une molécule. La densité en nombre des molécules, N/V, est reliée à la fraction volumique, $\phi_v$, comme :

$$\frac{N}{V} = \frac{3\phi_v}{4\pi R_g^3} \tag{2.24}$$

L'équilibre d'adsorption est gouverné par l'égalité des potentiels chimiques du site de surface et de la molécule adsorbée. On suppose que la surface possède $N_0$ sites d'adsorption dont $n_0$ sont occupés par une molécule et $N_0$-$n_0$ sont vides. La fonction de partition pour la mono-couche de polymère adsorbée peut s'écrire comme :

$$Q = \frac{N_0!}{n_0!(N_0 - n_0!)} exp(-\frac{\epsilon}{kT})^{n_0} \tag{2.25}$$

où $\epsilon$ fait référence à l'énergie d'interaction molécule-surface. Si l'on dérive l'énergie libre, A=-kT.lnQ, le potentiel chimique devient :

$$\mu = kT \left[ ln \left( \frac{n_0}{N_0 - n_0} \right) + \frac{\epsilon}{kT} \right] \tag{2.26}$$

La fraction de recouvrement des sites de surface est donnée par :

$$f = \frac{b\phi_v}{1 + b\phi_v} \tag{2.27}$$

où b est une constante reliée à l'énergie d'interaction donnée par :

$$b = [h^2 2\pi mkT]^{3/2} \frac{3}{4\pi R_g^3} . exp(-\frac{\epsilon}{kT}) \tag{2.28}$$

La fraction de recouvrement est calculée à partir des résultats expérimentaux par l'intermédiaire de la relation suivante :

$$f = \frac{\pi R_{g-ads}^2 m_{ads} N_{av}}{MSm_{gypse}} \tag{2.29}$$

où $R_{g-ads}$ le rayon de gyration du polymère adsorbé, $m_{ads}$ est la masse de polymère adsorbée, $S$ la surface spécifique du gypse, nous prenons $S = 10\ m^2/g$, et $m_{gypse}$ la masse de gypse.

### Modélisation de l'adsorption

Nous appliquons ce modèle d'adsorption au polyélectrolyte PCP et PNS en ajustant le paramètre $\epsilon$ qui détermine l'interaction site de surface/polyélectrolyte que l'on suppose être d'origine électrostatique, ce que nous validerons par la suite. Nous choisissons les isothermes d'adsorption réalisés à 16% en masse solide. Pour modéliser l'adsorption du PCP à la surface du gypse nous obtenons un bon ajustement avec $\epsilon = 39\ kT$ en prenant les valeurs expérimentales

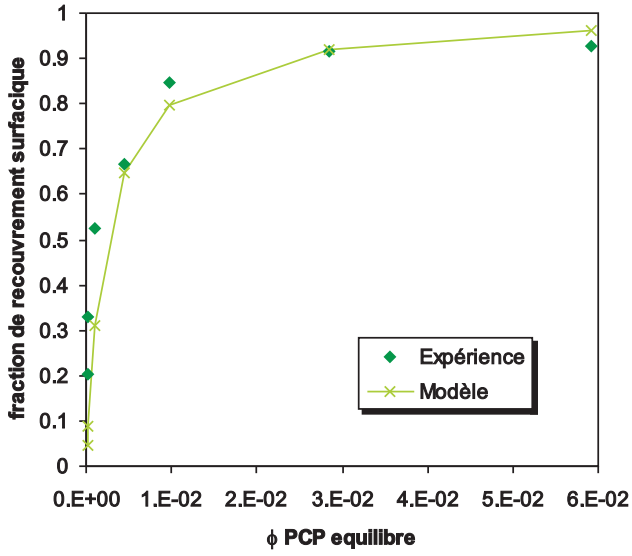


FIG. 2.41 – Comparaison de l'Isotherme d'Adsorption du PCP sur du gypse et d'une courbe théorique.

de la masse moléculaire $M_w = 27000\ g/mol$ et $R_g = 5.5\ nm$ et $R_{g-ads} = 7.5\ nm$. Pour modéliser l'adsorption du PNS à la surface du gypse nous obtenons un bon ajustement avec $\epsilon = 36\ kT$ en prenant les valeurs expérimentales de la masse moléculaire $M_w = 10000\ g/mol$ et $R_g = 3.5\ nm$ et $R_{g-ads} = 2.55\ nm$. La superposition des isothermes et de la courbe théorique est reportée sur la figure 2.41 pour le PCP et sur la figure pour le PNS 2.42. Le modèle prédit bien l'adsorption du PNS et du PCP à la surface du gypse. Le PCP passe d'un rayon de 5.5 à 7.5 $nm$ lors de l'adsorption. Nous supposons qu'il se deploie au cours de l'adsorption. La chaîne polycarboxylate qui consitute le squelette du polymère s'étale à la surface du gypse ce qui explique l'augmentation de son rayon de gyration. En revanche le PNS lors de son adsorption, d'après les prédictions du modèle, se comprime passant de 3.5 à 2.55 $nm$. L'intensité de l'interaction polymère-surface est comparable. Le mécanisme d'adsorption devrait être très vraisemblablement identique.

Supposons que l'interaction pelote/particule provienne de l'interaction de Van der Waals l'énergie d'interaction s'écrit :

$$V_h = \frac{A}{6h} R_{g-ads} \tag{2.30}$$

avec $h$, la distance entre la pelote et la surface du gypse, $A$ la constante d'Hamaker, $a$ le rayon de la pelote.

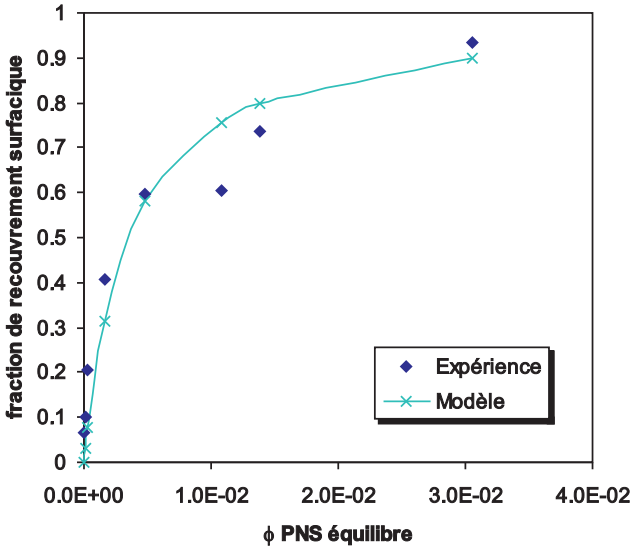


FIG. 2.42 – Comparaison de l'Isotherme d'Adsorption du PNS sur du gypse et d'une courbe théorique.

En prenant $A = 1.17.10^{-20}$ $J$, $R_g = 5.5$ $nm$, $h = 2$ $\dot{A}$ soit 3 couches d'eau, nous obtenons $V = 3.37$ $kT$. Ainsi, que ce soit pour le PNS ou le PCP une interaction de type Van der Waals n'est pas suffisamment puissante pour expliquer l'adsorption du polymère à la surface du gypse.

Supposons, désormais, que l'interaction pelote/particule provienne d'une l'interaction de nature électrostatique, l'énergie d'interaction entre un polymère dont la charge correspond à la charge effective située au centre de la pelote et la surface de gypse donc la charge surfacique est $\sigma$ s'écrit :

$$V = -2\pi kTL_B\sigma Z_{eff}\frac{exp(-\kappa z)}{\kappa} \tag{2.31}$$

avec la charge surfacique du gypse qui est égale à $\sigma = 2.1.10^{-3}$ $nm^{-2}$, $\kappa$, la longueur de Debye d'une particule de gypse, égale à $\kappa^{-1} = 1.5$ $nm$, $Z_{eff}$, la charge effective de la pelote déterminée à parti des mesures de pression osmotique et $z$ la distance entre la surface et le centre de la pelote égale à $z = R_{g-ads} + 2$ $\dot{A}$.

Dans le cas du PCP, avec $z = 5.7$ $nm$, $Z_{eff} = 17$, on obtient : $V_{PCP} = 0.25$ $kT$.

Dans le cas du PNS, avec $z = 3.7$ $nm$, $Z_{eff} = 35$, on obtient : $V_{PNS} = 0.32$ $kT$.

Ces résultats montrent que une interaction entre une pelote chargée et une surface chargée n'explique pas non plus l'adsorption du fluidifiant. Considérons désormais une interaction

électrostatique classique site-site :

$$V = \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \tag{2.32}$$

où $r$ est la distance entre les deux charges $r = 2\ \dot{A}$ et $\epsilon = 10$.

On trouve $V \simeq 12\ kT$. En considérant que l'on a 3 interactions de ce type pour un polymère nous obtenons une interaction totale par polymère de l'ordre de 36 $kT$. L'énergie d'interaction se rapproche des valeurs issues de la modélisation des isothermes d' adsorption ($\epsilon = 39\ kT$ pour le PCP et $\epsilon = 36\ kT$ pour le PNS). Ces résultats tendraient à prouver que la nature de l'interaction entre la pelote et la surface du gypse est électrostatique. Cependant, la surface du gypse et la pelote sont chargées négativement. Nous pouvons supposer que le rôle du calcium est primordial pour ponter ces deux entités. Le calcium induirait des forces de corrélation permettant de coller la pelote au gypse. La faible énergie mise en jeu dans cette interaction signale la possibilité d'une désorption du polymère pour des taux de cisaillement élevés. L'adsorption du fluidifiant à la surface du gypse seraient donc réversible.

Nous avons schématisé l'adsorption du polymère à la surface du gypse sur la figure 2.43.

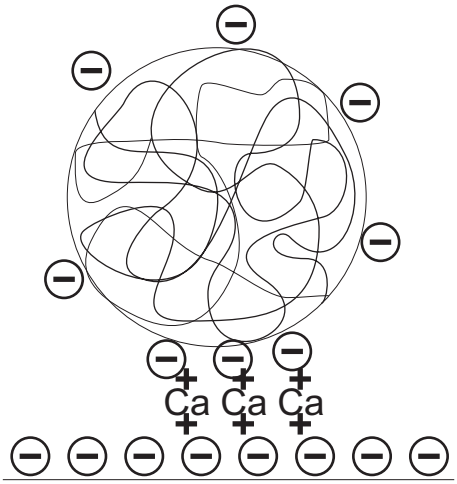


FIG. 2.43 – Schéma de l'adsorption du fluidifiant

Nous avons schématisé dans un second temps l'adsorption spécifique du PNS et du PCP (cf. figure 2.44). Rappelons que d'après la modélisation des isothermes d'adsorption le PNS lors de son adsorption voit son rayon de gyration passer de 3.5 à 2.55 $nm$. On peut penser à un écrasement léger du PNS lorsqu'il rentre en interaction avec la surface de gypse. Le PCP passe de 5.5 à 7.5 $nm$. Cette accroissement du rayon de gyration peut s'expliquer par un déploiement du squelette polycarboxylate à la surface du gypse. Les chaînes polyoxyéthylènes

se retrouveraient alors en solution.

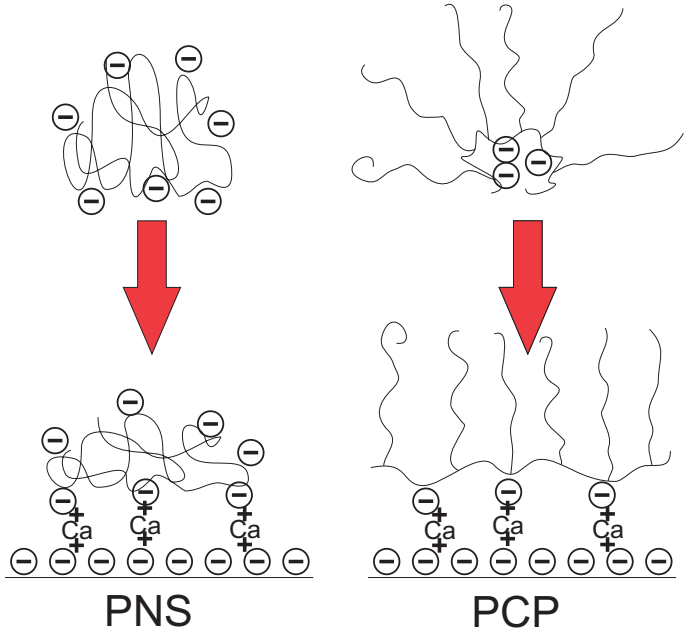


FIG. 2.44 – Schéma de l'adsorption du PCP et du PNS

## 2.3 Mode d'action du polymère adsorbé

Dans une suspension de plâtre et de gypse les particules sont agrégées car elles sont soumises à la force de van der Waals. Cette agrégation a pour effet d'augmenter la fraction volumique réelle de la suspension (la suspension est un gel qui enferme une certaine quantité d'eau). Le polymère adsorbé va générer une force répulsive créant une barrière de potentiel empêchant tout contact entre particules. Les particules vont se désagréger diminuant ainsi la fraction volumique effective. La barrière énergétique peut être de nature électrostatique ou stérique.

Des mesures de potentiel Zeta à partir de l'appareil Malvern Zetasizer ZS ont permis de suivre l'évolution de la mobilité de particules de gypse de 1 $\mu m$, à 0.5% en masse, en fonction de l'ajout de fluidifiant PNS et PCP. Les résultats sont exposés à figure 2.45. La mobilité maximale mesurée pour le PCP est de $\mu = 0.3\ m^2/(V.s)^{-1}.10^{-8}$, soit $\zeta = 3\ mV$, et pour le PNS est de $\mu = 0.8\ m^2/(V.s)^{-1}.10^{-8}$, soit $\zeta = 10\ mV$.

D'après Foissy [Dupont et al., 1991], une dispersion stabilisée par effet électrostatique s'observe pour des valeurs de mobilité supérieures à 30 $mV$ soit 2.4 $m^2/(V.s)^{-1}.10^{-8}$. Nous avons tracé les courbes de l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules recouvertes d'une couche de polymère induisant différentes valeurs de potentiel zeta : 5, 10, 20 et 30 $mV$. Rap-

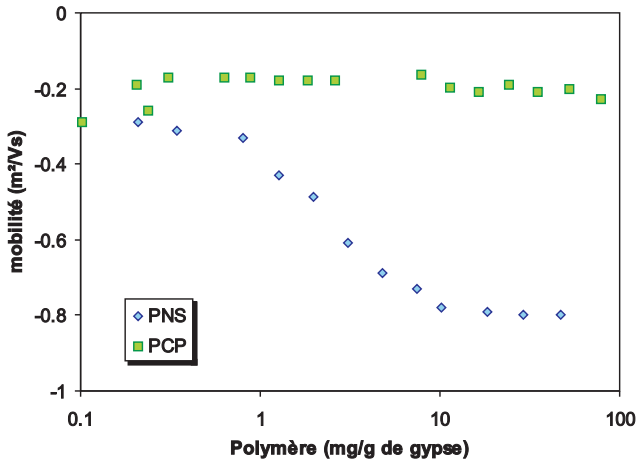


FIG. 2.45 – Evolution de la mobilité de particules de gypse de 1 $\mu m$ à 0.5% en masse en fonction de l'ajout de PNS et de PCP.

pelons que le potentiel zeta des particules de gypse est de 5 $mV$. Les courbes sont exposées sur la figure 2.46. Nous utilisons la relation 1.31 car nous sommes dans le cas où $\kappa a > 5$. Nous supposons que la force ionique est celle imposée par le gypse. Donc, la longueur de Debye est de $\kappa^{-1} = 1.5\ nm$. Nous en déduisons que le polymère doit induire un potentiel zeta supérieur à 20 $mv$ afin de créer une barrière de potentiel suffisante pour stabiliser la suspension. A 30 $mV$ une barrière de quelques centaines de $kT$ est créée.

Si nous comparons les énergies potentielles d'interaction totale pour un polymère adsorbé induisant un potentiel zeta de 10 $mV$ et un polymère générant des forces stériques de portée égale à 2 $nm$, en supposant que $\chi = 0.48$, ce qui sera démontré dans la section suivante, en utilisant les expressions 1.37 et1.38 de Napper de l'énergie potentielle stérique, nous remarquons sur la figure 2.47 que seul l'effet stérique permet de créer une barrière de potentiel. Ces mesures prouvent que les forces électrostatiques générées par le PNS et à fortiori par le PCP ne sont pas suffisamment intenses pour générer des forces de dispersion. Nous en concluons que le polymère peut agir uniquement par effet stérique.

## 2.4 Conclusions

Ces travaux ont pour but de décrire la physico-chimie des fluidifiants afin de comprendre la nature de l'interaction des fonctions actives avec les ions présents en solution, de déterminer la conformation prise par le fluidifiant en solution et d'appréhender son adsorption à la surface

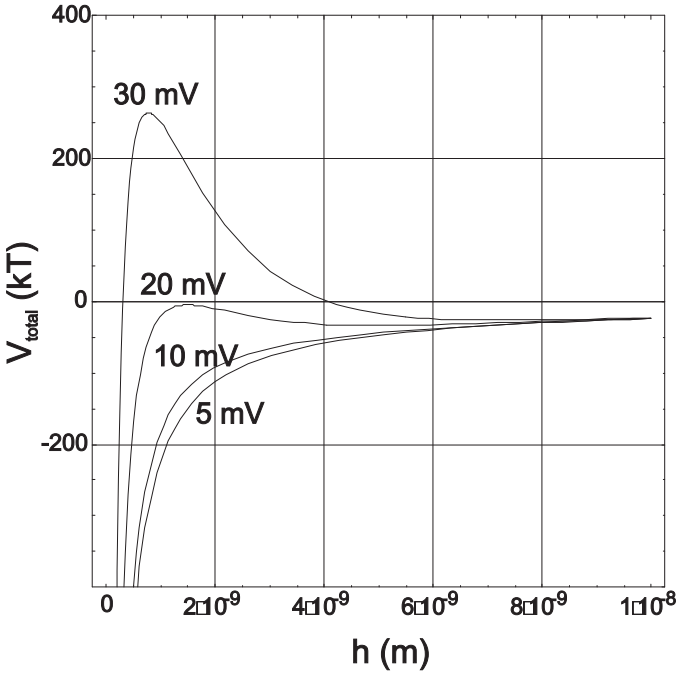


FIG. 2.46 – Énergie totale d'interaction entre deux particules de gypse de 1 $\mu m$ soumises aux forces de Van der Waals et électrostatique (5, 10, 20 et 30 $mV$).

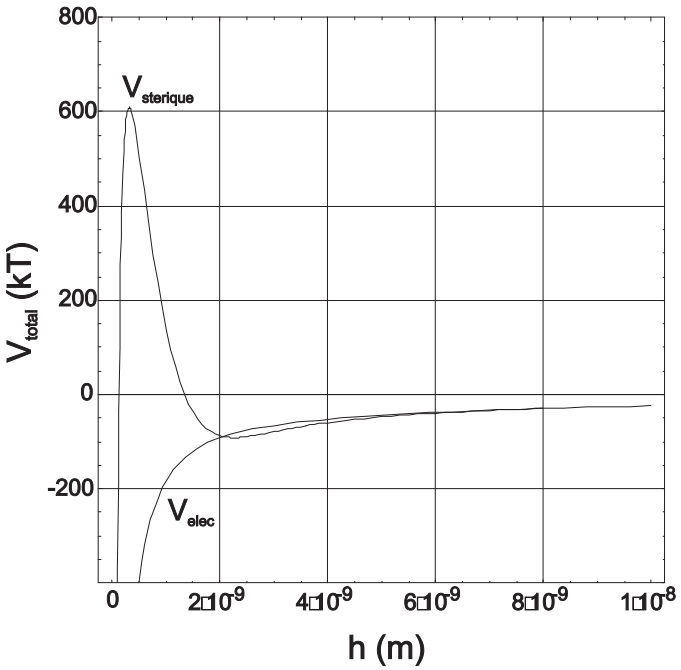


FIG. 2.47 – Comparaison de l'effet d'un polymère adsorbé sur des particules de gypse de 1 $\mu m$ générant une énergie de nature stérique (avec $\delta = 2\ nm$ et $\chi = 0.48$) ou électrostatique (avec $\zeta = 10\ mV$).

des particules de gypse.

Il est indéniable que le PCP possède un caractère plus complexant que le PNS vis à vis du calcium. Nous montrons par les mesures à l'électrode calcium que la constante de complexation du PCP est plus élevée que celle du PNS. Les mesures de potentiel zeta montrent d'autre part que pour la concentration en calcium imposée par le gypse, soit 11 $mmol/L$, le PCP possède seulement 7% des contre-ions condensés alors que le PNS en possède 20%. Les mesures de pression osmotique vont dans ce sens bien que les valeurs des charges effectives déduites de la modélisation par la théorie HNC soient plus élevées d'environ 50% que celles mesurées par potentiel zeta.

La forte complexation des fonctions carboxylates par le calcium explique la précipitation du polyacrylate que nous avons observée par mesure de turbidité, même pour une concentration en calcium plus faible que celle imposée par le gypse. Le PCP, dont le squelette est un polycarboxylate, lui, reste soluble dans cet environnement grâce aux chaînes polyoxyéthylènes greffées sur ce squelette. Cependant, à fortes températures (au delà de 45°C) les chaînes polyoxyéthylènes perdent cette solubilité ce qui provoque la précipitation totale du polymère. Dans le chapitre suivant nous mettrons en évidence cette précipitation par des mesures de rhéologie sur une suspension de gypse. Dans le système industriel le PNS et le PCP restent solubles. Par des mesures de viscosité capillaire en fonction de la concentration en calcium nous avons observé que le PNS se trouve dans un état de micro-gel, les chaînes polymères étant réticulées par l'intermédiaire du calcium dans des conditions d'utilisation industrielle.

Les isothermes d'adsorption permettent d'estimer l'énergie d'adsorption (de l'ordre de 36 $kT$ pour le PNS et 39 $kT$ pour le PCP) et de proposer une liaison du polyélectrolyte par les ions calcium. On en déduit également le rayon de gyration des molécules adsorbées soit 2.55 $nm$ pour le PNS (contre 3.5 $nm$ en solution) et 7.5 $nm$ pour le PCP (contre 5.5 $nm$ en solution). L'adsorption des polymères se ferait par l'intermédiare de ponts calcium avec approximativement trois groupements carboxylates ou sulfontes par polymère.

Les valeurs du paramètre de Flory $\chi$ obtenues à partir des mesures de pression osmotique et les mesures de potentiel zeta des particules de gypse nous permettent de modéliser le potentiel d'interaction entre particules et d'en déduire que le potentiel répulsif d'origine stérique est

beaucoup plus important que celui d'origine électrostatique.

# Chapitre 3

# Effet de l'adjuvantation dans une suspension de gypse

Notre but est de comprendre par le biais de mesures rhéologiques macroscopiques la manière dont le fluidifiant modifie la microstructure de la suspension. Dans un premier temps nous préciserons les raisons qui nous ont motivé à travailler sur du gypse. Puis, après avoir donné une description succincte de la rhéomètrie, des phénomènes perturbateurs rencontrés lors des expériences rhéologiques, des différentes géométries utilisées et des modèles qui nous servirons de première approche pour étudier les phénomènes de rhéofluidification dans une suspension de gypse, nous détaillerons les mécanismes de dispersion d'une suspension de gypse pour différentes tailles de particules adjuvantées à différents fluidifiants (PNS, PCP, PPP) au repos et sous écoulement. Par la suite, nous développerons les phénomènes de pertes d'efficacité du fluidifiant, les phénomènes de rhéoépaississement et de cinétique de diffusion du fluidifiant au sein d'une suspension de particules. Enfin, nous étudierons l'état d'agrégation d'une pâte de gypse avec et sans fluidifiant par l'intermédiaire de mesures de pression osmotique.

## 3.1 Le choix du gypse

Nous avons fait le choix de travailler sur du gypse qui présente un avantage majeur, c'est de s'affranchir des phénomènes d'hydratation du plâtre, notre système est donc thermodynamiquement stable. A partir des particules de gypse non-broyées, dont la distribution est centrée en 75 $\mu m$, nous pouvons obtenir après broyage des particules de 1 à 10 $\mu m$. Le broyage des particules est réalisé par le Centre de Recherche Lafarge qui utilise la méthode de Netzsch. Le mode expérimental est détaillé en Annexe 3.11. Nous couvrons ainsi l'ensemble de la distri-

bution de taille des particules de plâtre de Lübbenaü (cf. figure 3.1) qui semble être composé de deux distributions de taille de particules, l'une centrée en 2 $\mu m$, l'autre centrée en 50 $\mu m$. Le gypse représente une alternative intéressante dans la mesure où nous pouvons travailler indépendamment sur ces deux distributions pour étudier l'effet du fluidifiant. De plus, ce choix est justifié par l'existence d'un pseudomorphisme entre les particules de plâtre et celles de gypse. Sipple [Sipple, 1999] montre que la forme et la dimension d'un cristal de plâtre après sa déshydratation est conservé.

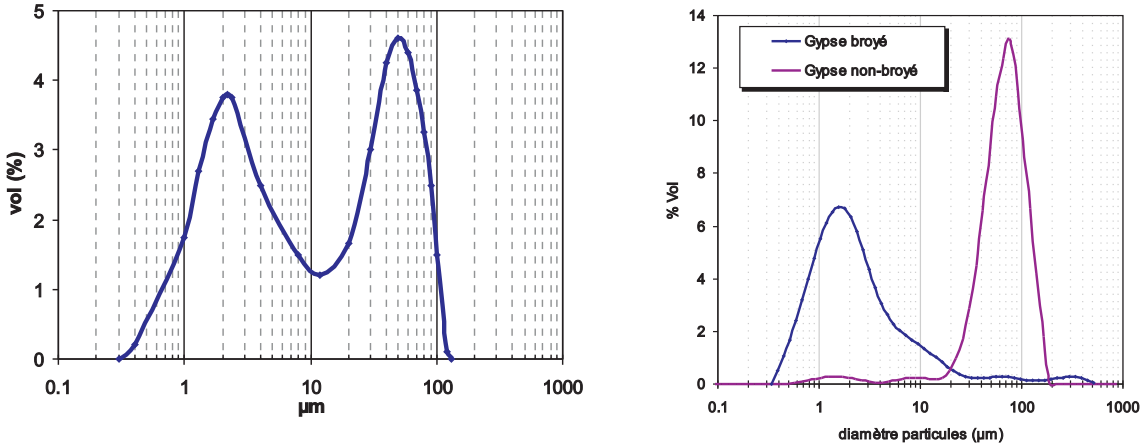


FIG. 3.1 – Granulométrie du plâtre Lübbenaü dans l'eau saturée en semi-hydrate et du gypse broyé et non-broyé.

## 3.2 Rhéométrie

L'objectif de la rhéométrie est de donner une expression des lois pour des comportements d'écoulements simples. Pour caractériser quantitativement ces comportements, on mesure et on interprète les relations entre contrainte et déformation mécanique dans les matériaux. Une expérience classique de rhéologie consiste à confiner un matériau dans un espace limité par deux plans dont l'un est soumis à une force tangentielle afin de le déformer (cf. figure 3.2). On définit la contrainte $\tau$ comme étant la force normalisée par la surface de la plaque mobile.

Nous verrons tout d'abord les effets perturbateurs rencontrés expérimentalement et comment y pallier. Puis, nous présenterons les différentes techniques de rhéométrie. Et enfin nous présenterons les modèles rhéologiques classiquement rencontrés dans la littérature.

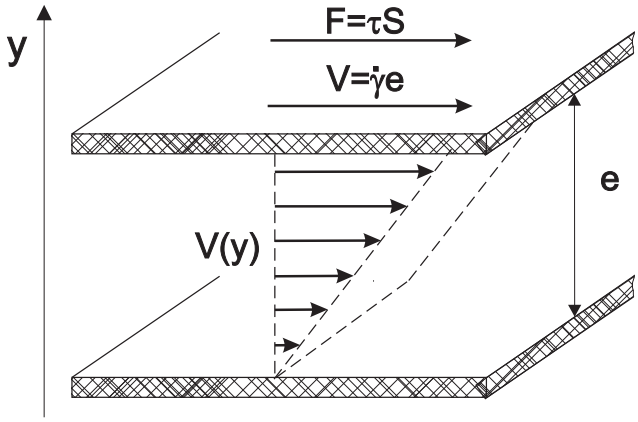


FIG. 3.2 – Schéma d'une experience classique de rhéologie. $\tau$ est la contrainte appliquée au matériau, définie par $F = \tau S$ avec F la force tangentielle et S la surface de plaque mobile. Lors de l'écoulement du matériau, celui-ci subit un taux de déformation $\dot{\gamma}$ constant. Les flèches représentent le champ de vitesse $V(y) = \dot{\gamma} y$ au sein du fluide. La plaque possède une vitesse $V = \dot{\gamma} e$.

### 3.2.1 Phénomènes perturbateurs

Coussot et Ancey [Coussot and Ancey, 1999b] détaillent les effets perturbateurs lors des experiences rhéologiques :

#### Dimensions des géométries

Afin que l'hypothèse des milieux continus soit valable, il faut que les dimensions des géométries d'écoulement soient d'un ordre de grandeur supérieur à celui de la taille des éléments constitutifs du matériau. Aucune règle universelle existe pour s'assurer de cette condition. La pratique veut que l'écart minimal entre les outils doit être supérieur à au moins dix fois la taille des plus grosses particules en suspension. Pourtant cette condition n'est pas forcément suffisante et, dépend du matériau étudié et de la fraction volumique. Le choix de la géométrie de mesure doit être fait en fonction du matériau.

#### Glissement aux parois

Ce phénomène est le plus fréquemment subi lors de l'étude d'une suspension. Il peut se produire dans toutes les géométries d'écoulement et résulte du cisaillement préférentiel d'une fine couche de fluide près des parois. La décroissance naturelle de la concentration solide près

d'une paroi lisse, en l'absence d'interactions particulières entre le fluide et la paroi, est en général, à l'origine du glissement. Le profil de vitesse n'est plus linéaire et la viscosité mesurée ne correspond plus à celle de la suspension.

A la lumière de ces remarques, il semble que la forme de l'interface entre le fluide et la paroi puisse jouer un rôle prépondérant au cours du glissement. En effet, la présence d'une rugosité conduit en général, à l'éviction ou à la réduction du phénomène. La taille et la forme de celle-ci contrôle son mode d'action. La mise en place d'une rugosité permet de rétablir un profil de concentration massique homogène à l'approche de la paroi. Les particules s'insèrent, en effet, au sein de la rugosité et peuvent être considérées comme fixées à la paroi. Il est donc préférable de choisir une rugosité dont la taille est au moins égale à celle des plus grosses particules de la suspension. De plus, des écoulements secondaires peuvent apparaître suivant la forme de la rugosité. Pour palier à ce problème une surface de rugosité aléatoire est conseillée.

Nous avons vérifié l'absence de glissement en réalisant une rampe de contrainte sur une suspension de gypse pour deux gaps différents. La superposition des deux courbes contrainte-taux de cisaillement permet de confirmer l'absence de glissement aux parois comme nous pouvons le remarquer sur la figure 3.3.

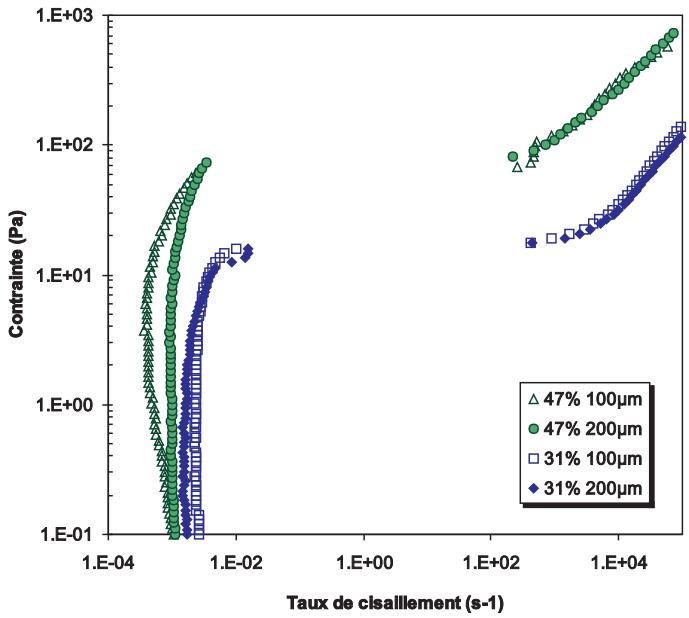


FIG. 3.3 – Evolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement pour une suspension de gypse broyé à 31% et 41% en fraction volumique mesurée pour deux entrefers différents, 100 et 200 $\mu m$

**Evaporation**

Le phénomène d'évaporation entraîne une augmentation de la fraction volumique de la suspension et une diminution du volume étudié. Le premier effet provoque une augmentation de la viscosité apparente et le second génére une diminution de cette dernière. Ainsi nous sommes face à un phénomène aux conséquences opposées. Il sera d'autant plus marqué que nous travaillerons à des concentrations fortes et que le rapport des surfaces libres sur le volume du matériau sera important. Les techniques pour minimiser ces perturbations consistent à travailler sous atmosphère saturée par le fluide interstitiel ou à placer un film liquide sur la surface libre. Nous avons opté pour la première solution en utilisant un capot en plexiglass dont les parois sont recouvertes d'une éponge imbibée d'eau. Il faut éviter que la saturation ne modifie la concentration de la suspension d'origine par condensation.

**Sédimentation et migration**

Il faut bien distinguer la sédimentation qui résulte de l'action de la pesanteur et la migration qui est due au déplacement des particules suite à une hétérogénéité du cisaillement.

La sédimentation conduit à une accumulation des particules dans la partie basse de la géométrie d'écoulement. Le matériau est hétérogène est peut être représenté de façon schématisée par des couches visqueuses successives de valeurs différentes. Les couches supérieures seraient moins visqueuses que le matériau initial, alors que les couches inférieures seraient plus visqueuses en raison de la concentration en particules plus forte.

Les causes principales de la migration sont l'inertie et l'hétérogénéité de cisaillement au sein de l'écoulement. Cela se traduit par un déplacement des particules vers les zones préférentielles, pouvant être différentes selon la géométrie d'écoulement et le matériau à étudier. Ce phénomène a été observé pour des suspensions de particules non-colloïdales. De plus, dans le cas de suspensions concentrées, une évaluation du flux de particules peut être faite en l'absence d'effets d'inertie.

### 3.2.2 Les différentes géométries d'écoulement utilisées

Nous allons passer en revue les différentes géométries utilisées lors de nos expériences. Nous avons travaillé avec la géométrie cône-plan, la géométrie plan-plan et de la géométrie de Vane. Nous mettrons en avant les avantages et les inconvénients de chacun de ces outils.

**La géométrie cône-plan**

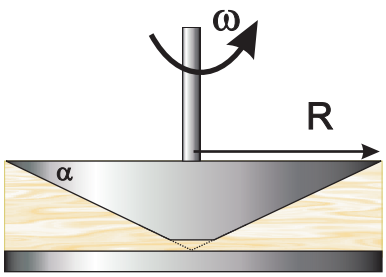


FIG. 3.4 – Schéma de la géométrie cône-plan

La géométrie cône-plan se compose d'un disque et d'un cône tronqué de même diamètre (cf. figure 3.4). Le cône et le disque sont coaxiaux et le cône est en mouvement de rotation autour de leur axe commun à un vitesse $\varpi$. Le plan inférieur reste fixe. Le gradient de vitesse constant sur l'ensemble de la suspension confère à cette géométrie un avantage certain. Cette géométrie est pratique dans la mesure où elle demande de petites quantités de suspension pour chaque expérience et elle permet une mise en place et un nettoyage aisé. En revanche en raison de l'entrefer très faible l'étude ne peut se faire que sur de petites particules sinon pour de trop grosses particules nous pouvons nous attendre à un blocage de l'écoulement. D'autre part, sur de telles géométries la surface libre est importante, ce qui favorise les phénomènes d'évaporation, phénomène que nous essayons d'éviter au maximum.

En négligeant les phénomènes d'inertie et comme l'angle est petit (il peut être égal à 1 ou 2 degré) nous pouvons considérer que le gradient de vitesse est homogène à l'intérieur du volume cisaillé. A partir des mesures de couple et de vitesse de rotation nous obtenons les valeurs de $\dot{\gamma}$ et $\tau$ :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{tan\alpha} = \frac{\omega}{\alpha} \tag{3.1}$$

et

$$\tau = \frac{3C}{2\pi R^3} \tag{3.2}$$

où $\alpha$ est l'angle du cône, $\dot{\gamma}$ est le aux de cisaillement, $\tau$ la contrainte appliquée, C le couple, $\omega$ la vitesse de rotation du cône et r le rayon du cône.

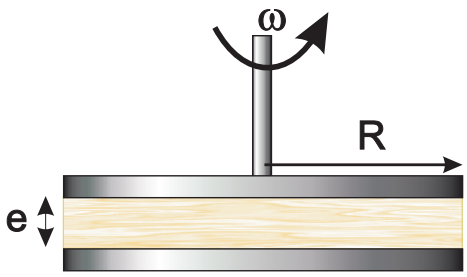


FIG. 3.5 – Schéma de la géométrie plan-plan

**La géométrie plan-plan**

La géométrie plan-plan se compose d'un disque simple (cf. figure 3.5) qui est mobile. Cette géométrie cisaille le volume de suspension placée entre ce disque mobile et un autre fixe. Comme pour la géométrie cône-plan, la faible quantité de suspension consommée par expérience, la mise en place et le nettoyage aisés sont les principaux avantages de cette géométrie. L'entrefer de cette géométrie est variable ce qui constitue un atout intéressant si l'on souhaite travailler sur des particules plus grandes et également pour tester les phénomènes de glissement aux parois.

L'inconvénient de cette géométrie est l'inhomogénéité de son taux de cisaillement (nul au centre et maximal à la périphérie) mais il est par contre constant dans la direction perpendiculaire aux disques pour une distance r donnée.

Le couple $C$ vaut :

$$C = \int_0^R r dF = \int_0^R r\tau 2\pi r dr \tag{3.3}$$

Si le fluide est newtonien alors $\tau = \eta\dot{\gamma} = \eta\frac{\omega R}{e}$ et l'expression du couple est la suivante :

$$C = \frac{\pi}{2} r^3 \dot{\gamma_R} \eta \tag{3.4}$$

soit

$$\tau_R = \frac{2C}{\pi R^3} \tag{3.5}$$

avec $\dot{\gamma_R} = \frac{\omega r}{e}$ appelé taux de cisaillement à la périphérie du disque et e l'épaisseur entre les deux géométries.

Si le fluide est régi par une loi de type Bingham alors $\tau = \eta\dot{\gamma} + \tau_0$ et l'expression du couple est la suivante :

$$C = \frac{\pi}{2} r^3 \dot{\gamma_R} \eta + \frac{2\pi}{3} \tau_0 R^3 \tag{3.6}$$

si $\dot{\gamma}$ tend vers 0 alors :

$$C = \frac{2\pi}{3}\tau_0 R^3 \tag{3.7}$$

On remarque en comparant avec l'équation 3.5 que la constance d'appareil $\frac{2}{\pi R^3}$ ne s'applique pas avec un fluide Bingham où il faut utiliser $\frac{3\pi}{2R^3}$ quand $\dot{\gamma}$ tend vers 0.

**La géométrie de Vane**

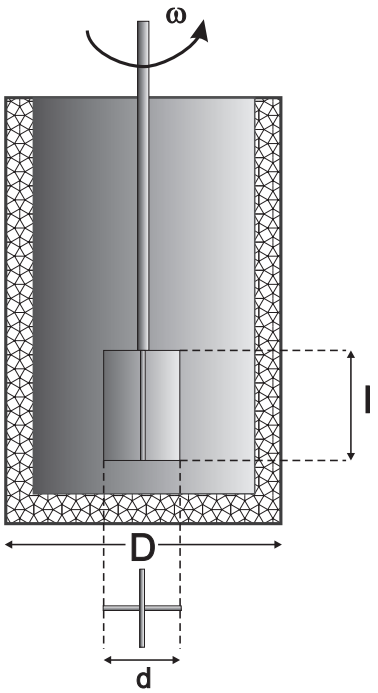


FIG. 3.6 – Schéma de la géométrie de Vane.

La géométrie de Vane a été créée pour éviter le glissement aux parois de cylindres rotatifs et pour mesurer principalement des valeurs de contraintes seuil. Comme nous pouvons l'observer sur la figure 3.6, cette géométrie est composée de quatre pales disposées à angles égaux. Elle plonge dans un puit cylindrique et est animée d'une vitesse de rotaion $\omega$. D'après cette géométrie, Nguyen et Boger [Nguyen and Boger, 1992] ont donné une expression du couple maximum subit par les pales en fonction de la contrainte seuil du fluide étudié :

$$T_m = \frac{\pi}{2}d^3(\frac{l}{d} + \frac{1}{3})\tau_y \tag{3.8}$$

où l et d sont la longueur des pâles et d le diamètre de la géométrie.

### 3.2.3 Modèles rhéologiques

Les modèles rhéologiques permettent de rendre compte du comportement des fluides classiques, en reliant les deux paramètres clefs, la contrainte de cisaillement, $\tau$, au taux de cisaillement, $\dot{\gamma}$.

Le cas le plus simple est le cas du fluide de Newtonien :

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \tag{3.9}$$

où $\mu$ est la viscosité du fluide.

Un certain nombre de fluides sont Newtonien dans des conditions usuelles d'écoulement, comme par exemple l'eau, des huiles ordinaires ou la glycérine. Lorsque l'on étudie des fluides complexes le modèle Newtonien constitue surtout une façon commode d'exprimer, en première approximation, la résistance au cisaillement d'un fluide quelconque, à partir du moment où l'on est incapable de déterminer le comportement réel du fluide, au moins pour une large gamme de taux de cisaillement.

Certains fluides, dont les propriétés ne varient pas en fonction du temps, possèdent une viscosité qui varie en fonction du taux de cisaillement. Ce type de comportement est obtenu lorsque la structure du fluide varie avec $\dot{\gamma}$. Si la viscosité augmente avec le taux de cisaillement, il s'agit d'un fluide rhéoépaississant, si la viscosité diminue avec le taux de cisaillement il s'agit d'un fluide rhéofluidifiant. La plupart des suspensions sont rhéofluidifiantes. Le rhéoépaisissement est beaucoup plus rarement observé sauf dans des cas très particuliers, comme par exemple le cisaillement d'une suspension à forte concentration volumique (au delà de 45% généralement). Le modèle le plus simple pour représenter un fluide non Newtonien est la loi de puissance (cf. figure3.7) :

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \tag{3.10}$$

En effet, cette équation permet de définir une viscosité apparente $\eta$ :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = k\dot{\gamma}^{n-1} \tag{3.11}$$

$\eta$ décroît avec $\dot{\gamma}$ lorsque $n < 1$, on a rhéofluidification, et croît avec $\dot{\gamma}$ dans le cas contraire, on a rhéoépaississement. On retrouve le cas du fluide newtonien pour $n = 1$.

Un autre type de fluide complexe est le fluide à seuil caractérisé par une contrainte seuil $\tau_y$. Si la contrainte appliquée reste inférieure à la contrainte seuil le matériau se comporte comme

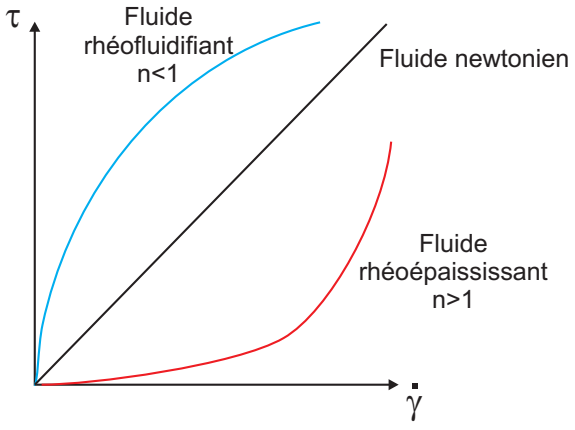


FIG. 3.7 – Lois de comportement d'un fluide rhéofluidifiant ($n < 1$), d'un fluide rhéoépaississant ($n > 1$), ou d'un fluide Newtonien

un solide. Lorsque la contrainte dépasse la contrainte seuil le matériau de comporte comme un fluide. Les deux modèles les plus utilisés sont ceux :

- de Bingham (cf. figure 3.8) :

$$\begin{cases} \tau = \tau_y + \eta_{pl}\dot{\gamma} \; si \; \tau > \tau_y \\ \dot{\gamma} = \quad 0 \; si \tau \leq \tau_y \end{cases}$$

  où $\eta_{pl}$ est la viscosité plastique. Ce modèle permet de représenter un comportement Newtonien au delà de la contrainte seuil.
- de Herschel-Bulkley (cf. figure 3.8) :

$$\begin{cases} \tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n \; si \; \tau > \tau_y \\ \dot{\gamma} = \quad 0 \; si \tau \leq \tau_y \end{cases}$$

  Le modèle d'Herschel-Bulkley est la somme de la contrainte seuil et de la loi puissance décrite précédemment.

Les fluides dont la viscosité évolue avec le temps pour une sollicitation donnée sont dits thixotropes. La thixotropie peut être définie de la façon suivante :

- la viscosité est une fonction qui dépend de la durée d'écoulement pour une sollicitation donnée, maintenue constante dans le temps.
- le matériau retrouve son état initial après un temps de repos suffisamment long.

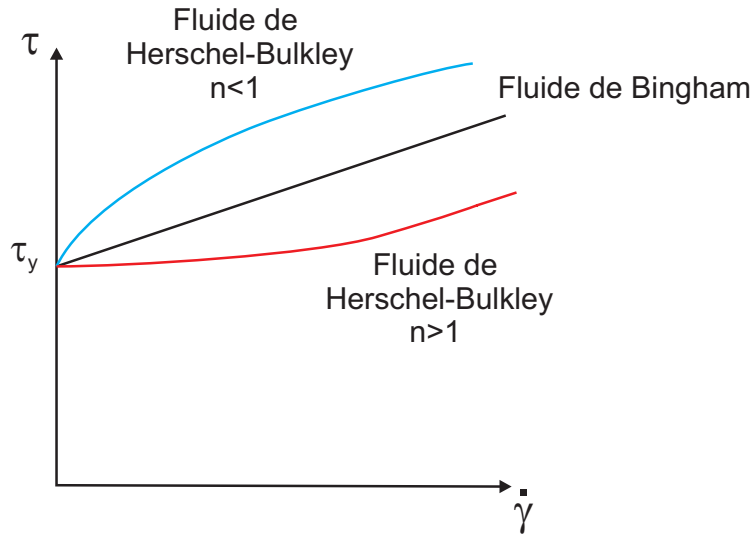


FIG. 3.8 – Lois de comportement d'un fluide de Bingham et d'un fluide suivant le modèle d'Herschel-Bulkley

## 3.3 Suspension au repos

La suspension de gypse se comporte comme un fluide de Bingham. Elle possède une contrainte seuil dont la valeur dépend de nombreux paramètres tels que la taille des particules ou la fraction volumique en solide. Lorsque l'on applique une contrainte inférieure à la contrainte seuil la suspension ne va pas s'écouler mais va se déformer comme un solide qui subit une déformation plastique. Lorsque la contrainte seuil est dépassée la suspension s'écoule. Le matériau se comporte comme un fluide et possède une viscosité finie. Nous étudierons dans cette partie l'effet du fluidifiant sur la contrainte seuil de suspensions composées de différentes tailles de gypse, tout d'abord sur des particules broyées (diamètre de 2 à 10 $\mu m$) puis sur des particules de gypse non-broyées (diamètre moyen de 75 $\mu m$) par des mesures en régime stationnaire et des mesures en régime dynamique. Nous essayerons enfin de modéliser, dans un premier temps la contrainte seuil, puis dans un second temps le module élastique, en prenant en compte l'effet du fluidifiant.

### 3.3.1 Comparaison des différentes techniques de mesure de Contrainte Seuil

La mesure de la contrainte seuil est une source de débats et de désaccords pour de nombreux chercheurs. D'après Houwink [Houwink, 1958], il existe deux types de contrainte seuil ; la plus faible correspond à la fin du comportement élastique et le début de la déformation plastique, et la plus forte est la contrainte de transition entre l'écoulement plastique et vis-

queux. La contrainte seuil peut être en fait mesurée de façon directe ou indirecte. La manière directe s'appuie sur une mesure rhéologique classique. A partir d'une courbe contrainte-taux de cisaillement obtenue en réalisant une rampe de contrainte, on peut déterminer la contrainte seuil directement en extrapolant ou en modélisant la courbe de contrainte pour des valeurs de cisaillement tendant vers 0. L'autre façon de mesurer la contrainte seuil est indirecte dans le sens où l'on ne s'appuie pas sur la courbe de rhéologie classique mais on utilise une des techniques suivantes : relaxation de contrainte, expérience de fluage, technique de Vane... Chacune de ces techniques possède ses propres limites et est employée pour des matériaux spécifiques. Après avoir comparé les résultats de la mesure de contrainte seuil sur une suspension de gypse à l'aide de différentes techniques, nous exposerons les résultats de contraintes seuil obtenus à l'aide de la technique dite du Plan-Plan.

Nous travaillons sur une suspension de gypse broyée dont la distribution est centrée sur 3 $\mu m$ comme le montre la distribution de taille représentée sur la figure 3.9 et la fraction volumique est égale à 40%.

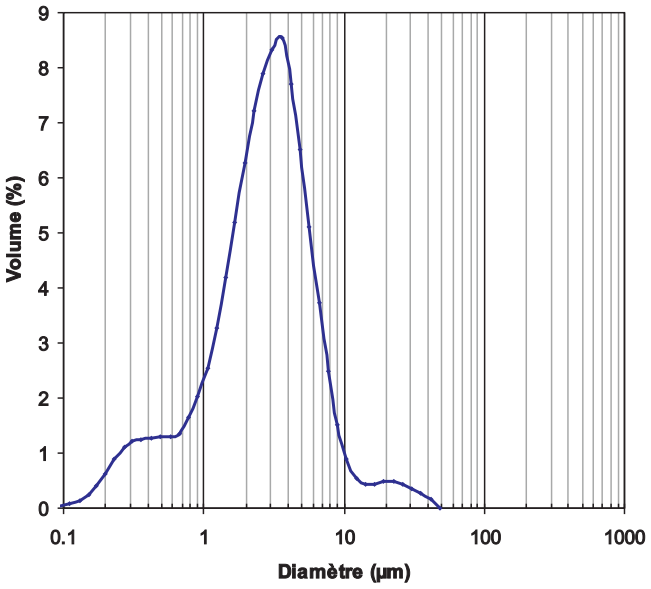


FIG. 3.9 – Distribution granulométrique laser d'un suspension de gypse Lübbenaü broyé.

Nous comparons quatre techniques de mesures :

- la technique de Vane
- la technique Plan-Plan en mode dynamique
- la technique Plan-Plan en mode stationnaire

– la technique Cône-Plan.

La première technique employée est la technique de Vane décrite dans le sous-chapitre précédant. Le principe de la mesure de la contrainte seuil consiste à appliquer une rampe de taux de cisaillement et la contrainte seuil correspond alors au maximum de la courbe de contrainte en fonction du temps comme l'explique Nguyen [Nguyen and Boger, 1992]. Nous fixons la rampe de taux de cisaillement de 0 à 100 $s^{-1}$ et nous suivons l'évolution de la contrainte au cours du temps. La courbe rhéologique est exposée sur la figure 3.10 a) et nous mesurons $\tau_{max} = \tau_y = 138$ $Pa$.

La seconde technique consiste à appliquer à la suspension une sollicitation dynamique à fréquence fixée et de suivre l'évolution du module élastique en fonction de la contrainte en utilisant une géométrie Plan-Plan de diamètre 35 $mm$ et nous fixons un entrefer égal à $e = 200$ $\mu m$. Nous fixons la fréquence à 5 $Hz$ et nous choisissons une rampe de contrainte de 0.1 à 500 $Pa$. La contrainte pour laquelle nous observerons une chute du module élastique correspondra à la contrainte seuil. L'évolution du module en fonction de la contrainte est représentée sur la figure 3.10 b). Nous mesurons $\tau_y = 136$ $Pa$.

La troisième technique employée est une géométrie Plan-Plan en mode stationnaire. Nous conservons le même protocole expérimental que précédemment en appliquant une rampe de paliers de contrainte de 0.1 à 500 $Pa$. Nous mesurons $\tau_{ymesure}$ =174 $Pa$ ce qui correspond à $\tau_{yreel}$ =130.5 $Pa$ car d'après les équations 3.5 et 3.7 :

$$\tau_{yreel} = \frac{3}{4}\tau_{ymesure} \tag{3.12}$$

La dernière technique utilisée s'appuie sur la géométrie Cône-Plan de diamètre 35 $mm$ et d'angle 2°. Nous appliquons à cette géométrie une rampe logarithmique par paliers de contrainte de 0.1 à 500 Pa. La rampe est constitué de 200 paliers et dure 600 secondes. A partir de la courbe contrainte-taux de cisaillement nous déterminons la contrainte seuil directement en extrapolant la courbe de contrainte pour des valeurs de cisaillement tendant vers 0. Nous obtenons $\tau_y = 133$ $Pa$.

L'ensemble des valeurs de contraintes seuils sont reportées en fonction de technique utilisée, dans le tableau ci-contre.

Nous convenons que, quelque soit la technique employée, la valeur de contrainte seuil mesurée sera très voisine. Donc, pour des raisons de commodité, nous utilisons la géométrie Plan-Plan pour la suite des mesures de contrainte seuil.

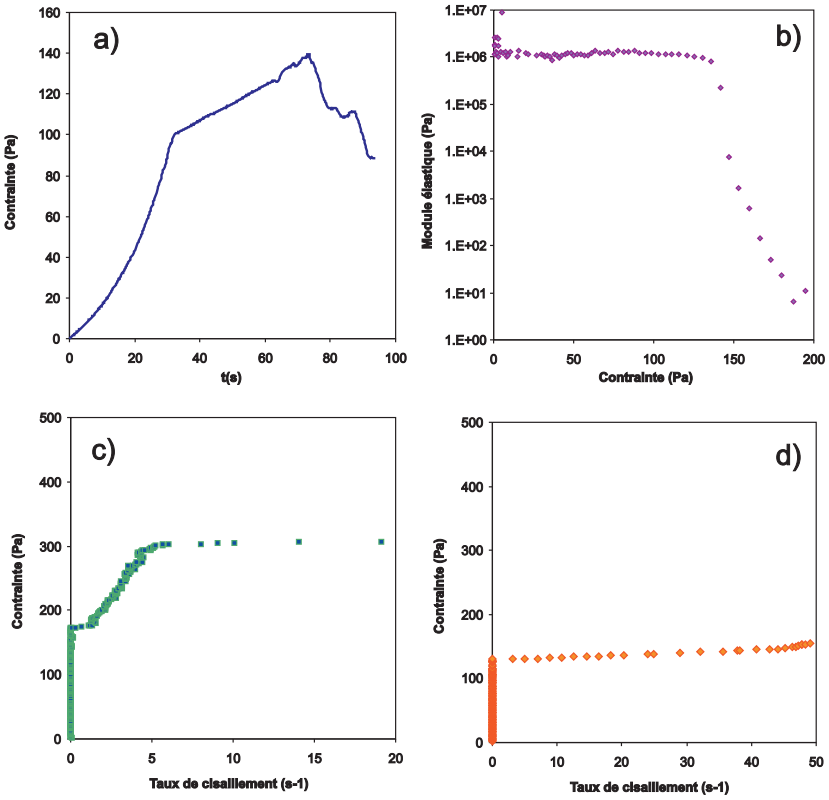


FIG. 3.10 – Comparaison des différentes techniques de mesure de contrainte seuil : a) la technique de Vane : rampe de taux de cisaillement de 0.1 à 100 $s^{-1}$ ; b) la technique Plan-Plan en mode dynamique (Diamètre de 35 $mm$) : rampe logarithmique par paliers de contrainte de 0.1 à 500 $Pa$ ; c) la technique Plan-Plan en mode statique (Diamètre de 35 $mm$) : rampe logarithmique par paliers de contrainte de 0.1 à 500 $Pa$ ; d) la technique Cône-Plan (Diamètre de 35mm et angle de 2°) : rampe logarithmique par paliers de contrainte de 0.1 à 500 $Pa$.

### 3.3.2 Effet du fluidifiant sur des particules broyées

#### Expérience modèle-Classement des différents fluidifiants

Nous présentons ici les résultats d'une première expérience destinée à mettre en évidence l'effet de trois polyélectrolytes décrits dans les sections 1.1.2 et 2.1.1, le PNS, le PCP et l'Optima appelé aussi PPP2000.

L'appareil utilisé lors de ces expériences comme pour la suite de nos travaux est un rhéomètre industriel RS-150 de la marque Rheostress. Les essais sont réalisés en géométrie plan-plan, avec des géométries de diamètre 35 $mm$. Nous fixons l'entrefer à 200 $\mu m$. Les pâtes sont pré-cisaillées durant 10 secondes puis nous laissons la pâte au repos pendant 5 secondes afin que

| Technique de mesure | $\tau_y$ |
|---|---|
| Technique de Vane | 138 |
| Plan-Plan dynamique | 136 |
| Plan-Plan statique | 130.5 |
| Cône-Plan | 133 |

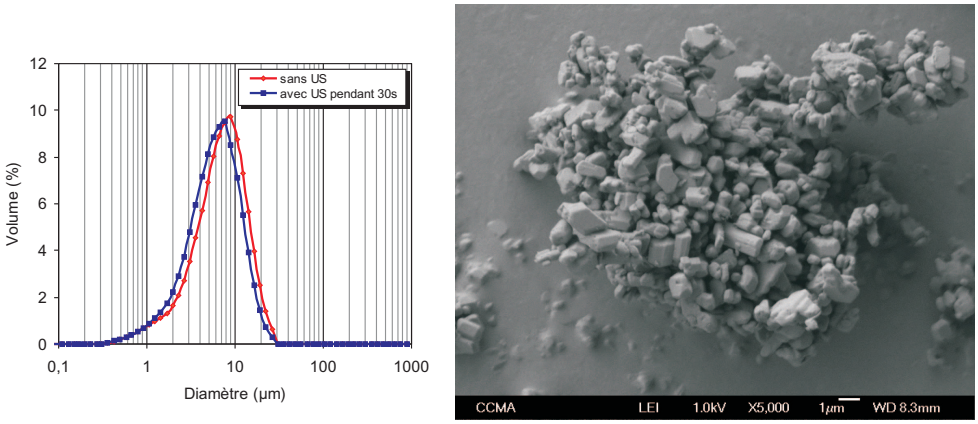


FIG. 3.11 – Distribution granulométrique laser d'un suspension de gypse Lübbenaü broyé mesurée avec et sans ultra-sons (pendant une durée de 30 secondes). Cliché réalisé en Microscopie Électronique à Balayage d'un agrégat de particules de gypse Lübbenaü broyées dont la distribution est centrée en 8 $\mu m$.

les contraintes générées par le pré-cisaillement relaxent. Nous effectuons ensuite une rampe de paliers de contrainte de 0 à 300 $Pa$ en 10 minutes, en mesurant 500 points de façon linéaire. Les essais sont effectués sur des échantillons à $\phi = 31\%$ adjuvantés à 0.13% en masse au PCP ou au PNS ou non. La suspension de gypse sur laquelle nous travaillons est composée de particules dont la distribution de taille est centrée sur 8 $\mu m$ (cf. figure 3.11). Un cliché pris en Microscopie à Balayage Électronique (cf. figure 3.11) donne un aperçu de l'état d'agrégation des particules et de leur forme.

La suspension non adjuvantée possède une contrainte seuil de 90 $Pa$ (cf. figure 3.12). Cette contrainte seuil est reliée à l'énergie nécessaire pour sortir une particule de son puit de potentiel. L'expérience montre qu'en ajoutant du fluidifiant à 0.13% (masse de polymère sec/masse de gypse) dans une suspension à 31% en volume (correspondant à un $E/G = \frac{"massed'eau"}{"massedegypse"} = 1$) la contrainte seuil chute de 90 à 3 $Pa$ pour le PCP (idem pour l'Optima 200) et à 10 $Pa$ pour le PNS (cf. figure 3.12). L'ajout de fluidifiant sur ces particules broyées abaisse nettement la contrainte seuil. Son mode d'action est d'origine stérique et non électrostatique comme

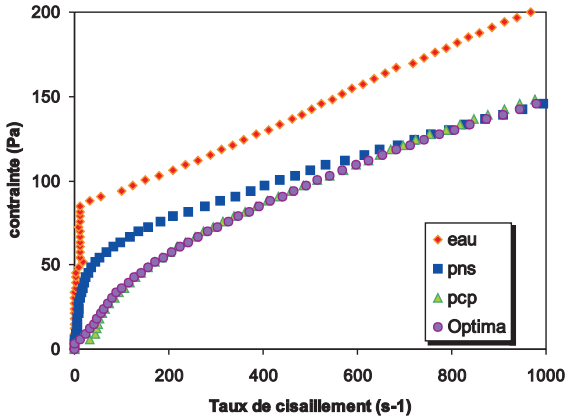


FIG. 3.12 – Montée en paliers de contrainte de 0 à 300 $Pa$ sur une suspension de gypse de 8 $\mu m$ à 31% en volume adjuvantée à 0.13% (masse de polymère sec/masse de gypse.

nous le montrerons dans le chapitre 3.5.1. Dans ce chapitre nous montrerons que l'énergie électrostatique générée par le polymère adsorbé que ce soit le PNS ou le PCP reste négligeable vis à vis de l'effet de barrière stérique. On peut supposer que la portée stérique du PCP est plus grande que celle du PNS. En effet, le polymère adsorbé génère des forces stériques qui augmentent la distance interparticulaire de $2.\delta$ empêchant alors le contact dans la zone où la force de Van der Waals est très grande. La contrainte seuil sera d'autant plus faible que l'attraction interparticulaire sera réduite comme l'illustre le schéma de la figure 3.13.

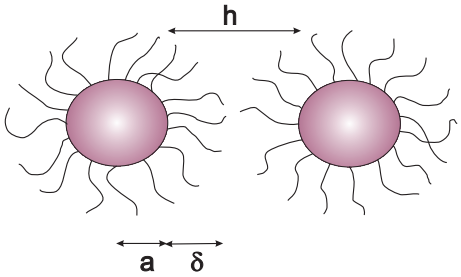


FIG. 3.13 – Schéma de deux particules de gypse de rayon a recouvertes d'une couche d'épaisseur $\delta$ de fluidifiant, séparées d'une distance interparticulaire $h$.

Nous avons donc un classement de performance des fluidifiants à partir de la contrainte seuil d'une suspension de gypse broyé :

$$PNS < PCP = Optima200(PPP2000) \tag{3.13}$$

**Effet de la concentration en polymère sur la contrainte seuil**

La quantité de fluidifiant ajoutée dans la suspension peut modifier sensiblement la valeur de la contrainte seuil. Comme précédemment nous effectuons des rampes logarithmique de paliers de contraintes de 0,1 à 2000 $Pa$ sur une suspension de particules de gypse de 2 $\mu m$ dont la distribution en taille est représentée sur la figure 3.14. La fraction volumique fixée est de 39% (soit un E/G=0.67).

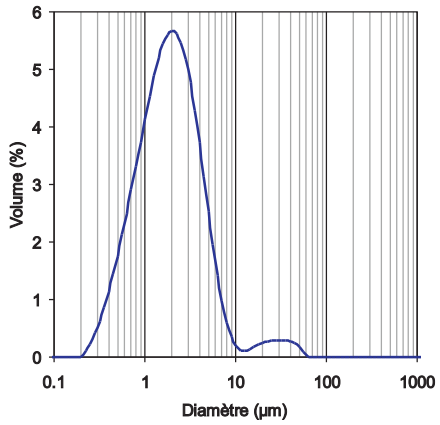


FIG. 3.14 – Distribution granulométrique laser de la suspension de gypse Lübbenaü broyé.

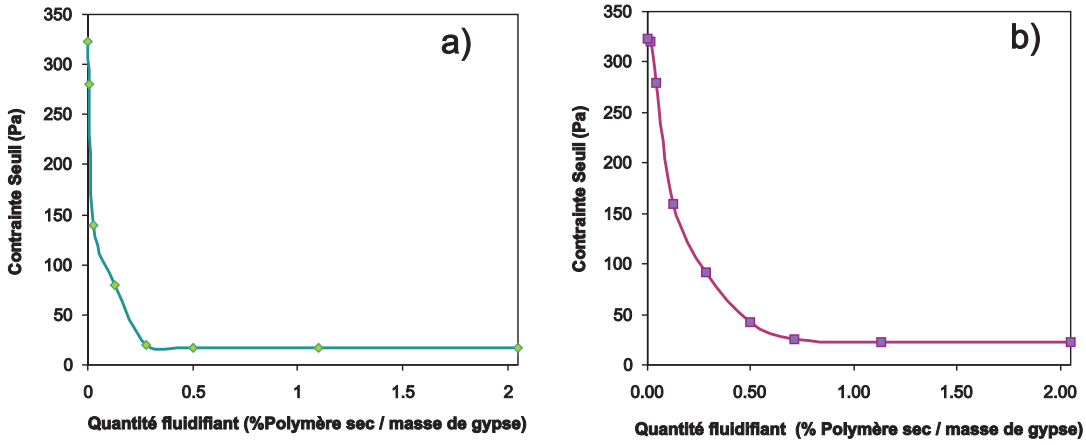


FIG. 3.15 – Evolution de la contrainte seuil d'une suspension de particules de gypse de 2 $\mu m$ à 39% en volume en fonction de la concentration en PCP (figure a) ) ou en PNS (figure b) )

Nous traduisons les données précédentes en terme de contrainte seuil que nous exprimons en fonction de la concentration en polymère. Les résultats sont exposés sur les figures 3.15. Nous

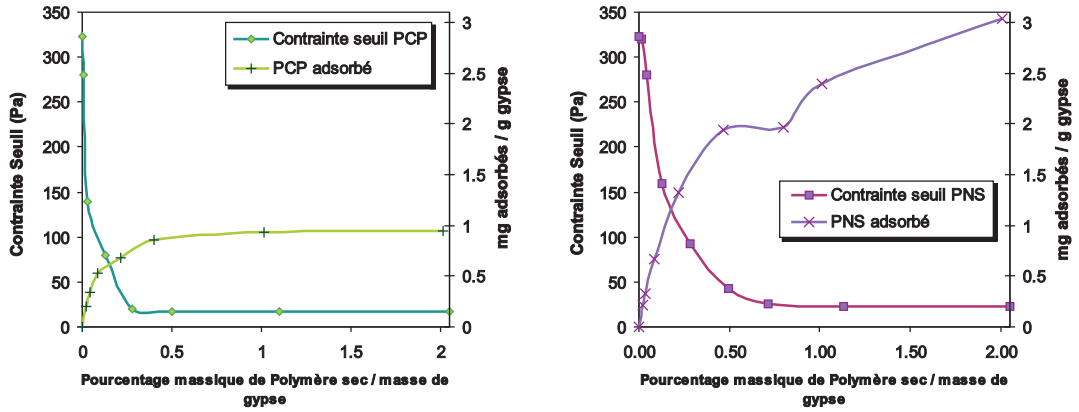


FIG. 3.16 – Superposition de la courbe de la contrainte seuil et de l'isotherme d'adsorption d'une suspension de particules de gypse de 2 $\mu m$ en fonction de la quantité de PCP (figure a) ) ou de PNS (figure b) ) ajoutée (masse de polymère/masse de gypse).

remarquons que la contrainte seuil de la suspension adjuvantée au PCP baisse (de 320 à 280 $Pa$) dès 0,01% ce qui n'est pas le cas de la suspension adjuvantée au PNS. L'effet du PNS se manifeste qu'à partir de 0,04%. Plus généralement, la diminution de la contrainte seuil est plus nette lors de l'adjuvantation au PCP. L'effet maximal du PCP est atteint dès 0,28% alors que celui du PNS l'est à partir de 0,71%. L'efficacité du PCP par rapport au PNS sur la réduction de la contrainte seuil est donc indéniable. Pour un dosage identique le PCP sera plus efficace que le PNS.

Des isothermes d'adsorption ont été réalisé sur ces mêmes particules. L'experience et ses résultats sont décrits à la sous section 2.2. La superposition des courbes de contraintes seuil et des isothermes d'adsorption représentées sur la figure 3.16 fait apparaître une corrélation entre le palier d'adsorption et le maximum d'efficacité du polymère. Seul le polymère adsorbé agit sur la contrainte seuil.

### Effet de la longueur de la chaîne adsorbée sur la contrainte seuil

Nous avons vu l'effet qualitatif de différents fluidifiants (PNS, PCP, PPP 2000) sur la contrainte seuil. Leur conformation et leurs caractéristiques physico-chimiques étant assez différentes nous avons choisi de travailler sur une même famille qui présente l'avantage de posséder différentes longueurs de chaînes. Nous pouvons alors étudier l'effet de la portée stérique en s'affranchissant des phénomènes physico-chimiques du fluidifiant (paramètre de Flory, complexation avec le calcium). Le fluidifiant appartient à la famille des PolyPhosphates Poly-

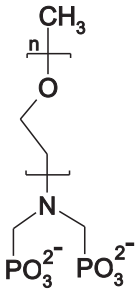


FIG. 3.17 – Formule du PolyPhosphonate Poloxxyéthylé.

oxyéthylène (PPP) est composée d'une extrémité diphosphonate sur laquelle est greffée une chaîne polyoxyéthylène dont le nombre de motifs $n$ est variable (cf. figure 3.17). Ces composés ont fait l'objet d'une thèse réalisée par Mosquet [Mosquet, 1994]. Il a montré son effet dispersant sur des suspensions de calcite et sur des liants hydrauliques. La masse molaire d'un monomère est $M_m = 44$. Les différents fluidifiants de la famille des PPP testés sont énumérés dans le tableau ci-dessous. On associe à chaque polymère le nombre de motifs oxyéthylène.

| Dénomination | PPP 88 | PPP 1000 | PPP 2000 | PPP 3000 |
|---|---|---|---|---|
| Nombre de motifs | 2 | 23 | 45 | 68 |

Nous travaillons sur une suspension à 31% en volume composée de particules de gypse broyées dont la distribution est centrée en 8 $\mu m$ adjuvantée à l'un des 4 fluidifiant à un taux de 0.13%. On applique sur cette suspension à l'aide d'une géométrie plan-plan de diamètre 35 $mm$ placée dans un entrefer de 200 $\mu m$ une rampe logarithmique de 100 paliers de contrainte de 0,1 à 50 $Pa$. Les courbes sont exposées aux figures 3.18 a) et b). Nous relevons que malgré un décrochage léger de la courbe de contrainte de la suspension adjuvantée au PPP 88 visible sur la figure 3.18 b) exprimée en taux de déformation, cette suspension possède une contrainte seuil trois fois plus grande en moyenne que pour les trois autres suspensions adjuvantées aux PPP 1000, 2000 et 3000. Nous remarquons que le comportement rhéologique des suspensions adjuvantées aux PPP 1000, 2000, 3000 est très proche aussi bien lors de la déformation plastique que lors de l'écoulement de la suspension. Nous supposons que le mode d'action du fluidifiant est stérique. Une fois le polymère adsorbé par l'intermédiaire de ses fonctions phosphonates, la valeur de la contrainte seuil sera d'autant plus faible que la portée stérique sera grande. D'après des travaux de Napper [Napper, 1983], nous pouvons relier la portée stérique de notre

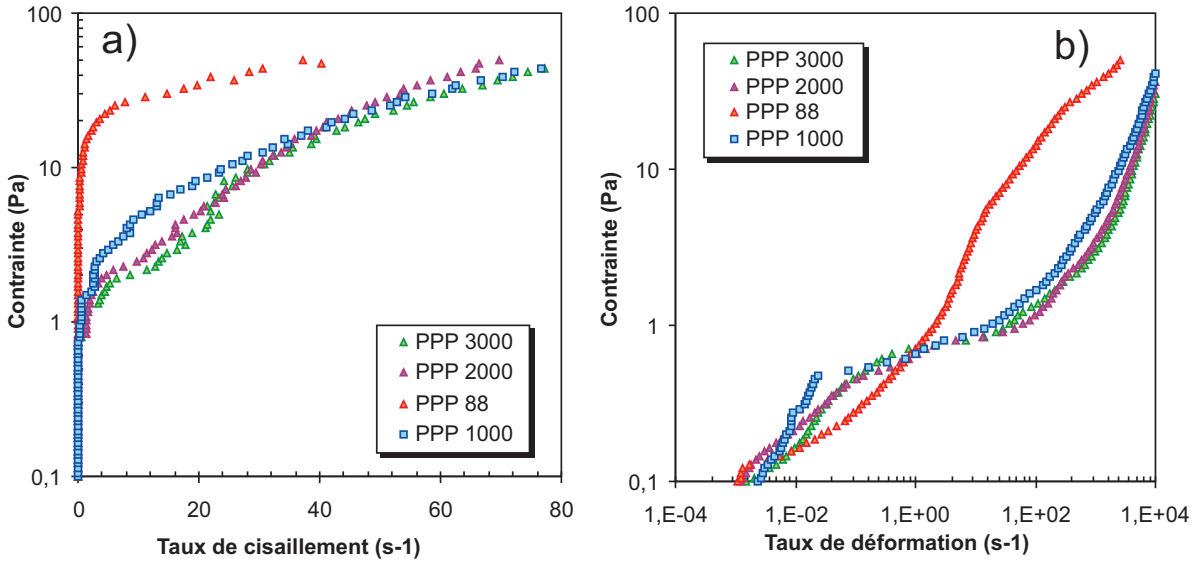


FIG. 3.18 – Montée en paliers de contrainte logarithmique de 0,1 à 50 $Pa$ sur une suspension de particules de gypse de 10 $\mu m$ à 31% en volume adjuvantée à différents PPP (88 ; 1000 ; 2000 ; 3000) à 0,13%. Pour la figure a) la contrainte est représentée en fonction du taux de cisaillement et pour la figure b) la contrainte est représentée en fonction du taux de déformation. Les concentrations en polymère sont exprimées en %(masse de polymère sec/masse de gypse).

fluidifiant au nombre de motifs de la chaîne polyoxyéthylène greffée ou à sa masse molaire, ce qui est équivalent. Dans le cas de chaînes polyoxyéthyènes la relation entre la distance moyenne entre les deux extrémités de la chaîne $< r_0^2 >^{1/2}$ dans la solution et sa masse moléculaire $M_w$ s'écrit :

$$< r_{0\theta}^2 >^{1/2} = 0,06 M_w^{1/2} = 0,06(44n)^{1/2} \tag{3.14}$$

et

$$< r_0^2 >^{1/2} = \alpha < r_{0\theta}^2 >^{1/2} \tag{3.15}$$

où $n$ est le nombre de motifs oxyéthlènes de la chaîne polymère adsorbée. La valeur du coefficient d'expansion $\alpha$ de la chaîne poloxyéthylène dans l'eau est donné par Napper [Napper, 1983] égal à 1,3. Dans le tableau ci-dessous nous reportons les valeurs de contrainte seuils mesurées expérimentalement, les valeur de la portée stérique calculée par l'expression de Napper et la distance interparticulaire $h$ correspondante en supposant que $h = 2 < r_0^2 >^{1/2}$.

D'après le graphe de la figure 3.19, en traçant $\tau_y = f(h)$ en échelle log-log, nous observons que la contrainte seuil est régit par une loi en $1/h^2$.

| Dénomination | PPP 88 | PPP 1000 | PPP 2000 | PPP 3000 |
|---|---|---|---|---|
| Contrainte seuil (Pa) à $\phi = 31\%$ | 21.5 | 1.58 | 0.84 | 0,64 |
| $< r_0^2 >^{1/2}$ (nm) | 0,47 | 1.6 | 2.3 | 2.8 |
| $h^2$ (nm) | 0.9 | 10.3 | 20.6 | 30.9 |

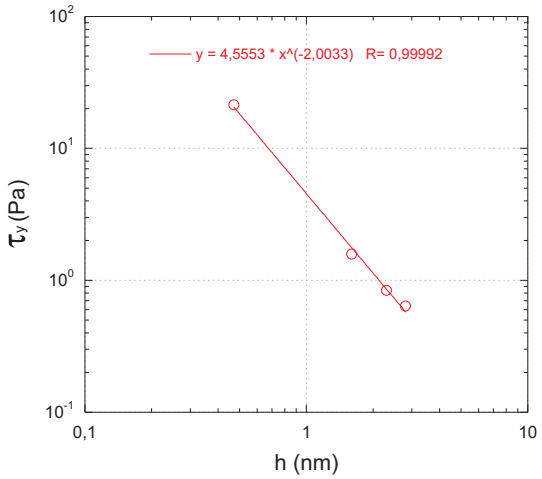


FIG. 3.19 – Evolution de la contrainte seuil en fonction de la distance interparticulaire.

Ainsi nous pouvons écrire la relation suivante :

$$\tau_y \propto \frac{1}{h^2} = \frac{1}{4 < r_0^2 >} \tag{3.16}$$

Ces résultats confirment bien le rôle de la portée stérique des fluidifiants dans le mécanisme de dispersion des particules de gypse. La contrainte seuil d'une suspension adjuvantée à un fluidifiant de type PPP suit une loi en $1/h^2$ qui traduit une interaction entre deux sphères ou sphère/plan ou arête/plan (cf. section 3.3.4).

### Etude de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique

*Différentes familles de fluidifiants*

Nous avons étudié l'influence de la fraction volumique sur la contrainte seuil pour deux concentrations en polymère, l'une correspondant à une concentration en polymère industrielle et plus discriminante, 0.13%, et l'autre correspondant à une concentration où les plateaux d'ad-

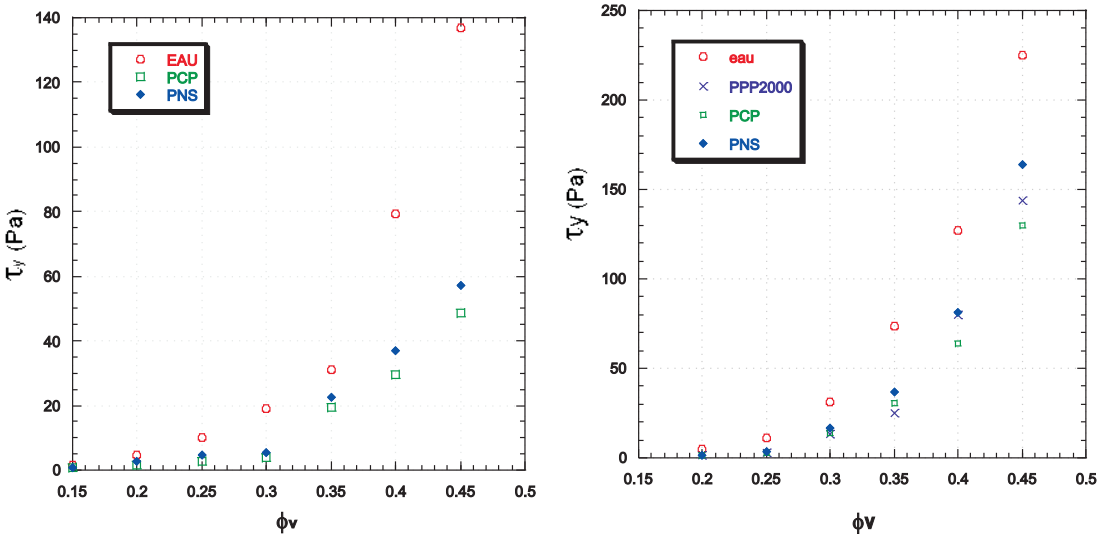


FIG. 3.20 – Evolution de la contrainte seuil d'une suspension de gypse de 8 $\mu m$ adjuvantée au PCP ou au PNS à 0,13% ou non adjuvantée $\phi$ (figure a) ) et d'une suspension de gypse de 2 $\mu m$ adjuvanté au PCP, au PNS ou au PPP 2000, à 0,5% ou non adjuvanté (figure b) ) en fonction de la fraction volumique $\phi_V$. L'expérience est effectuée en mode dynamique à 5 $Hz$.

sorption ont été quasiment atteints, 0.5% (cf. figure 3.20). Les essais sont réalisés en géométrie plan-plan, avec des géométries de diamètre 35 $mm$. Nous fixons l'entrefer à 200 $\mu m$. Les pâtes sont pré-cisaillées durant 10 secondes puis nous laissons la pâte au repos pendant 5 secondes. Nous effectuons ensuite une rampe de paliers de contrainte logarithmique de 0 à 1000 $Pa$ en 10 minutes, en mesurant 1000 points de façon logarithmique, en mode dynamique à fréquence fixée égale à 5 $Hz$. La série d'échantillons adjuvanté à 0.13% est composée de particules dont la distribution de taille est centrée sur 10 $\mu m$ et celle adjuvantée à 0.5% est composée de particules dont la distribution de taille est centrée sur 2.6 $\mu m$.

Nous traduisons les contraintes seuils en terme de rapport de fluidification (cf. figure 3.21). Le rapport de fluidification est défini comme :

$$R_f = \frac{\tau_y^{eau}}{\tau_y^{polymere}} \tag{3.17}$$

Il résulte de ces expériences qu'à 0.13% (réalisé sur des particules de 10 $\mu m$) le rapport de fluidification est bien plus important pour le PCP que pour le PNS (en moyenne 2 fois supérieur) jusqu'à 30% en volume de particules, ce qui s'explique par le niveau du plateau d'adsorption. A 0.13% en PCP le plateau d'adsorption est quasiment atteint alors que pour le PNS il est encore loin (plateau d'adsorption à 0.71%). A partir de 35% on observe une chute

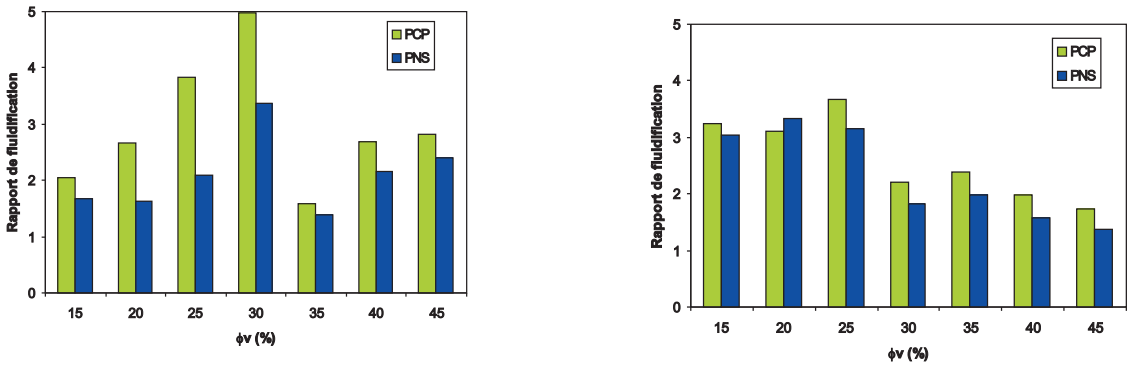


FIG. 3.21 – a) Evolution du rapport de fluidification d'une suspension de particules de gypse de 10 $\mu m$ en fonction de sa fraction volumique adjuvantée à 0.13% (masse de polymère/masse de gypse) b)Evolution du rapport de fluidification d'une suspension de particules de gypse de 2.6 $\mu m$ en fonction de sa fraction volumique adjuvanté à 0.5% (masse de polymère/masse de gypse).

du rapport pour les 2 polymères et un nivellement de l'efficacité entre les deux polymères, qui pourraient s'expliquer par un effondrement de la couche de polymère adsorbé (ce domaine de fraction volumique correspond aux fortes contraintes seuils) ou par une désorption du polymère. A 0.5%, la concentration en polymère est moins discriminante, on obtient des rapports de fluidification voisins, pour les deux polymères. On retrouve par ailleurs la chute du rapport de fluidification pour les fortes fractions volumique. Il faut souligner que le fluidifiant est d'autant moins performant que la fraction volumique est élevée.

*Famille des PPP*

L'intérêt de la famille des PPP a déjà été détaillé précédemment pour une fraction volumique de 31%. Dans la même optique nous effectuons des mesures sur une suspension de particules de gypse broyées de 2.6 $\mu m$ à différentes fractions volumiques. Nous adjuvantons la suspension à 0.5%. Nous observons que le comportement rhéologique des suspensions adjuvantées aux PPP 1000, 2000, 3000, est fortement semblable comme le montre la figure 3.22. Cependant, le PPP 3000, aux fortes concentrations volumiques, génère une contrainte seuil plus importante que celles induites par les PPP 1000 et 2000 à partir de 35%, et assez étonnamment supérieure à celle induite par la suspension non-adjuvantée à 40 et 45%. Ce changement de comportement aux alentours de 35% avec perte d'efficacité du fluidifiant avec les plus longues chaînes, pourrait être du à une désorption générée par les contraintes hydrodynamiques qui augmentent rapidement avec la fraction volumique. Cette désorption pourrait également générer des pontages entre

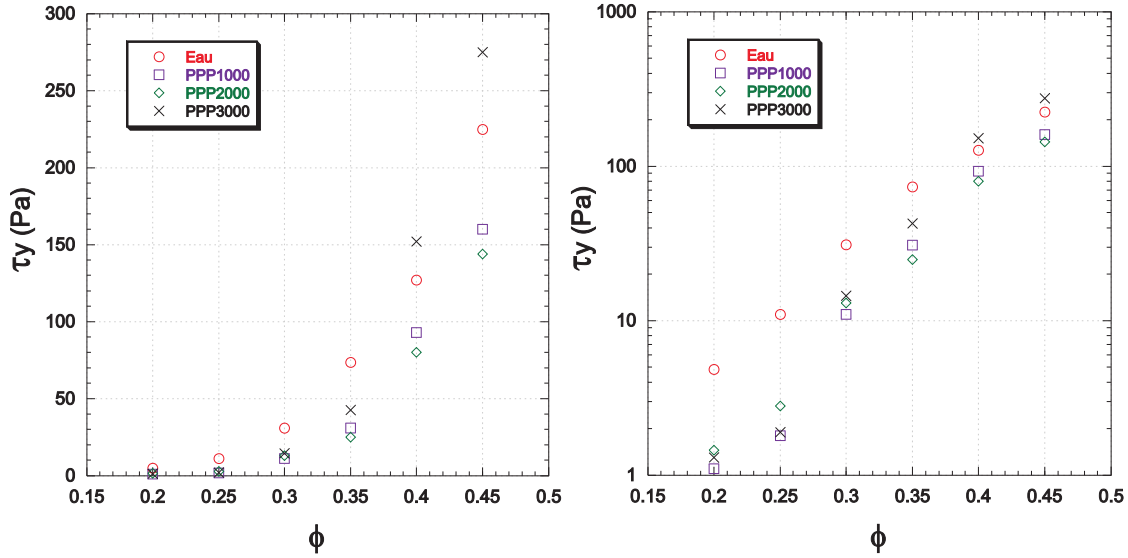


FIG. 3.22 – Evolution de la contrainte seuil d'une suspension de gypse de 2.6 $\mu m$ adjuvanté aux différents PPP (88;1000;2000;3000) à 0,5% ou non adjuvantée en fonction de la fraction volumique $\phi$. Les données en ordonnées de la figure a) sont exprimées sur une échelle linéaire et celles de la figure b) sont exprimées sur une échelle logarithmique. L'expérience est effectuée en mode dynamique à 5 $Hz$.

particules par les chaînes les plus longues expliquant les fortes contraintes seuil dans le cas des plus grandes molécules pour les fortes fractions volumiques (cf. figure 3.22 b) ). Ces résultats seront à comparer aux valeurs du module élastique correspondant présentées par la suite.

### 3.3.3 Effet du fluidifiant sur des particules non-broyées

La suspension de gypse sur laquelle nous travaillons est composée de particules dont la distribution de taille est centrée en 75 $\mu m$ (cf. figure 3.23). Un cliché pris en Microscopie à Balayage Électronique (cf. figure 3.23) prouve la polydispersité et le polymorphisme des particules (losanges, bâtonnets...). Nous réalisons une rampe de paliers de contrainte logarithmique de 0,1 à 800 $Pa$, sur une suspension composée de ces particules à 52% en volume. Nous travaillons à de telles concentrations pour éviter les phénomènes de sédimentation qui sont à l'origine de glissements aux parois. Nous effectuons ce test rhéologique sur une suspension non adjuvantée, adjuvantée au PNS et au PCP à un taux de 0.13%.

Ces expériences marquent la dépendance de la contrainte seuil vis à vis de la taille des particules. Que la dépendance s'exprime en $1/d$, d'après Kapur [Kapur et al., 1997], ou en $1/d^2$, d'après Zhou [Zhou et al., 1999], les grosses particules engendrent une contrainte seuil plus faible à fraction volumique identique et à fortiori à plus forte fraction volumique. Comme

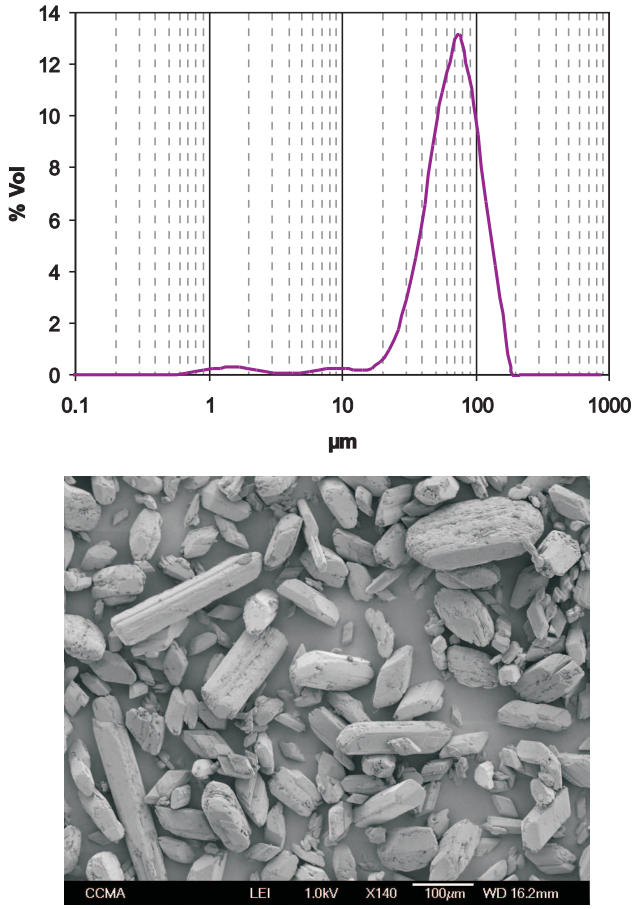


FIG. 3.23 – Distribution granulométrique laser d'un suspension de gypse Lübbenaü non-broyé dans l'eau saturée en di-hydrate mesurée avec et sans ultra-sons (pendant une durée de 30 secondes). Cliché réalisé en Microscpoie Electronique à Balayage de particules de gypse Lübbenaü non-broyées.

nous allons le voir dans la section suivante la contrainte seuil est proportionnelle au nombre de particules coupées par un plan par unité de surface ($\propto 1/d^2$) multiplié par la force entre deux particules. Cette force dépend du modèle de contact entre deux particules mais croît moins vite que $d^2$ ce qui explique la décroissance de la contrainte seuil avec le diamètre $d$. Par voie de conséquence, l'effet du fluidifiant reste très peu visible sur les particules de 75 $\mu m$ comme le montre le tableau suivant :

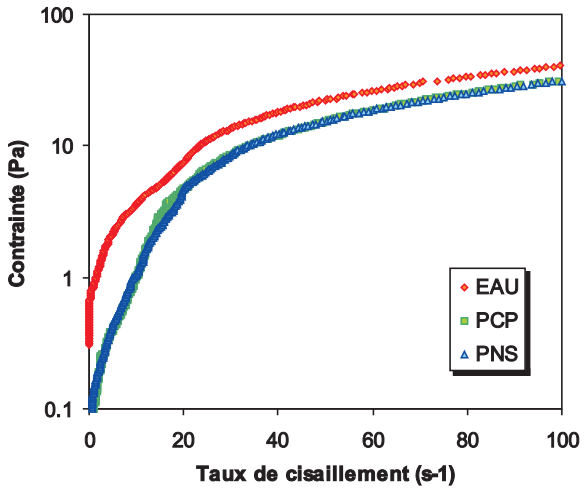


FIG. 3.24 – Montée en paliers de contrainte logarithmique de 0,1 à 50 $Pa$ sur une suspension de particules de gypse non broyé de 75 $\mu m$ à 52% en volume adjuvantée au PCP ou au PNS à 0,13%.

| Type d'adjuvantation | $\tau_y$ $10\mu m$ | $\tau_y$ $75\mu m$ |
|---|---|---|
| Non adjuvanté | 90 | 0.7 |
| Adjuvanté au PNS à 0.13% | 9.8 | 0.15 |
| Adjuvanté au PCP à 0.13% | 3 | 0.12 |

### 3.3.4 Modélisation de la contrainte seuil-modèle primitif

#### Cas monodisperse

Nous voulons modéliser la contrainte seuil d'une suspension de particules de gypse, que nous considérons dans un premier temps monodisperse et sans adjuvant, pour pourvoir l'appliquer dans un second temps à une suspension adjuvantée.

#### Dépendance en d

Nous étudions la dépendance de la contrainte seuil vis à vis de $d$, le diamètre de la particule. Afin d'analyser cette dépendance nous devons étudier l'expression de la force radiale entre particules. Celle-ci dépendra de la géométrie de l'interaction. Il peut s'agir d'une interaction de type sphère/sphère si l'on associe la particule à une sphère, de type plan/plan qui est une géométrie réaliste vu la morphologie des particules de gypse ou de plâtre, ou bien arête/plan [Finot, 1997]. Nous prenons en compte uniquement la force attractive de Van der Waals ce

qui suppose que l'on néglige les forces électrostatiques à la surface des particules. Analysons successivement ces trois cas :

- Interaction sphère/sphère :

  La force radiale entre deux particules sphériques de même diamètre d pour de faibles séparations ($h << d$) s'écrit [Flatt, 2004] :

$$F_r = \frac{A}{24h^2}d \tag{3.18}$$

  D'après la relation 1.80, l'expression de la contrainte est la suivante :

$$\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{12\pi h^2}\frac{1}{d} \tag{3.19}$$

  Dans le cas d'une interaction de type sphère/sphère la dépendance de la contrainte seuil est en $1/d$.

- Interaction plan/plan :

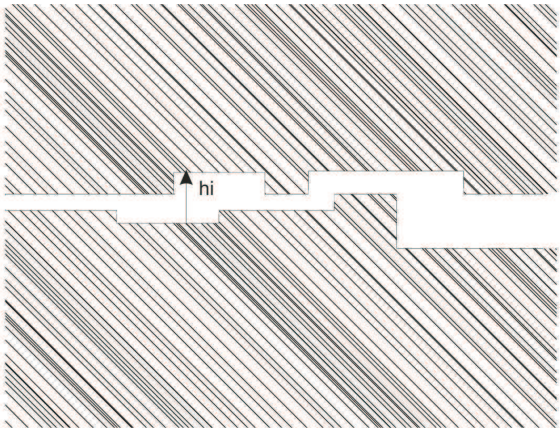


FIG. 3.25 – Interaction plan/plan.

  Les mesures de profil à l'aide d'un nanoindenteur ont révélé une surface du gypse très accidentée en forme de marche d'escalier. Lorsque deux parties planes appartenant à deux particules différentes sont en contact on peut s'attendre à ce qu'une partie seulement de la surface totale apporte une contribution attractive (cf. figure 3.26). En effet, la force de van der Waals entre deux plans varie en $1/h^3$, et les parties du plans qui ne sont pas directement en contact n'apporte qu'une énergie attractive négligeable.

  La force radiale entre deux particules dont la surface de contact est plane s'écrit :

$$F_r = \frac{A}{6\pi h^3}S_{eff} \tag{3.20}$$

où $S_{eff}$ est la surface effective en contact.

Il reste à déterminer cette surface effective en contact. Si l'on suppose que, quelque soit le diamètre des particules, la surface effective de deux particules rentrant en contact correspond à une surface invariable, une sorte de "patch", elle sera égale à une constante indépendante de d.

D'après la relation 1.80, l'expression de la contrainte est la suivante :

$$\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{6\pi^2 h^3} \frac{S_{eff}}{d^2} \tag{3.21}$$

– Interaction arête/plan :

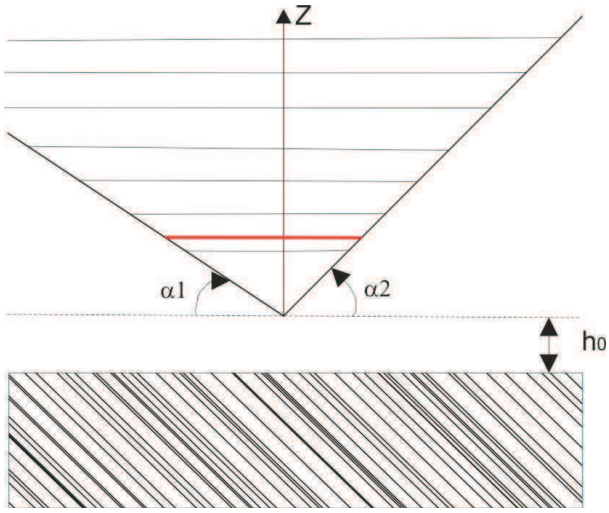


FIG. 3.26 – Interaction arête/plan.

La force de van der Waals entre une arête d'une particule et un plan d'une autre particule s'écrit comme :

$$F_r = \frac{A}{36\pi h^2} \left[ \frac{1}{tg(\alpha_1)} + \frac{1}{tg(\alpha_2)} \right] l \tag{3.22}$$

où $\alpha_1$ et $\alpha_2$ définissent les angles d'inclinaisons de l'arête de la particule qui repose sur le plan de la seconde particule et l étant la longueur de l'arête en interaction qui dépend de l'état de surface des particules. On peut admettre que $l$ ne dépendra pas de la taille des particules.

D'après la relation 1.80, l'expression de la contrainte est la suivante :

$$\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{36\pi^2 h^2} \left[ \frac{1}{tg(\alpha_1)} + \frac{1}{tg(\alpha_2)} \right] \frac{l}{d^2} \tag{3.23}$$

– Interaction sphère/plan :

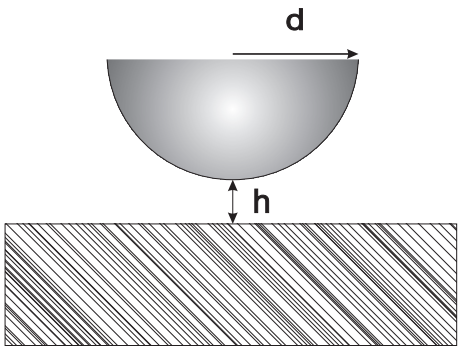


FIG. 3.27 – Interaction sphère/plan.

D'après Finot [Finot, 1997], la force de van der Waals entre une sphère et un plan d'une autre particule s'écrit comme :

$$F_r = \frac{A}{6h^2}d \tag{3.24}$$

D'après la relation 1.80, l'expression de la contrainte est la suivante :

$$\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{24\pi h^2}\frac{1}{d} \tag{3.25}$$

Les différentes expressions de la contrainte seuil et le détail de leur dépendance en $h$ et $d$ sont reportés dans le tableau 3.3.4.

Nous modélisons l'évolution de la contrainte seuil en fonction du diamètre des particules à l'aide d'une loi de type puissance. Nous obtenons une puissance dont les valeurs sont comprises entre -1.04 et -0.86 comme le montre les équations exposées dans la figure 3.28. Donc, expérimentalement la dépendance en $d$ se rapproche d'une relation en $1/d$ qui peut s'expliquer par différentes géométries que sont la géométrie Sphère/Sphère et la géométrie Sphère/Plan (cf. tableau 3.3.4) au vu de la dépendance expérimentale en $1/d$. L'interaction qui revêt le sens physique le plus pertinent est l'interaction Sphère/Plan qui peut représenter un contact entre une partie plane d'une particule et une partie arrondie d'une seconde particule.

| Type interaction | Expression de $\tau_y$ | Dépendance en h | Dépendance en d |
|---|---|---|---|
| Sphère/Sphère | $\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{12\pi h^2}\frac{1}{d}$ | $1/h^2$ | $1/d$ |
| Plan/Plan $Seff = k_0$ | $\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{6\pi^2 h^3}\frac{S_{eff}}{d^2}$ | $1/h^3$ | $1/d^2$ |
| Arête/Plan | $\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{36\pi^2 h^2}\left[\frac{1}{tg(\alpha_1)} + \frac{1}{tg(\alpha_2)}\right]\frac{1}{d^2}$ | $1/h^2$ | $1/d^2$ |
| Sphère/Plan | $\tau_y = \frac{A\phi_v K(\phi_v)}{6\pi h^2}\frac{1}{d}$ | $1/h^2$ | $1/d$ |

TAB. 3.1 – Tableau récapitulatif des différentes expressions de contraintes seuil en fonction de la géométrie d'interaction interparticulaire considérée

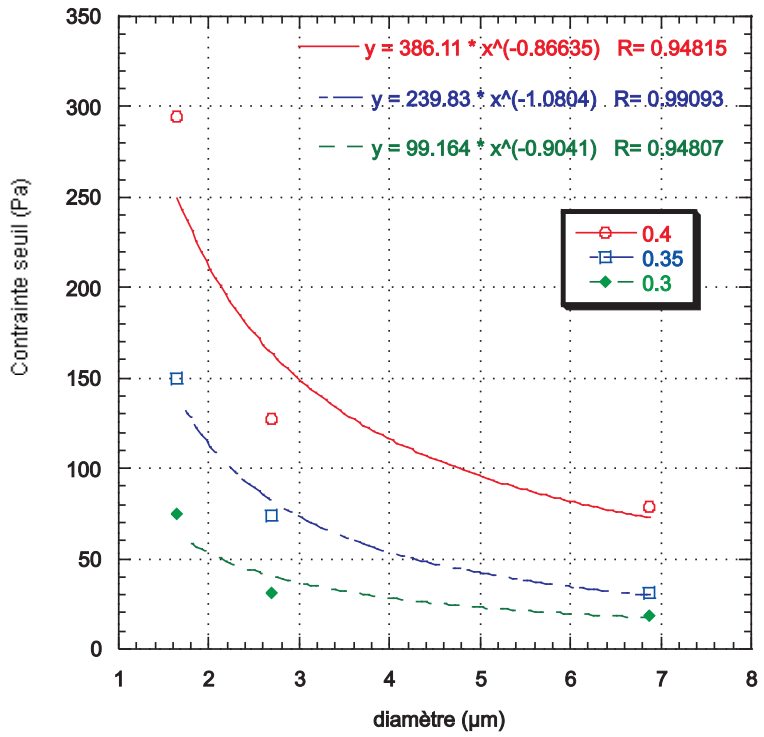


FIG. 3.28 – Dépendance de la contrainte seuil vis à vis du diamètre moyen des particules pour différentes fractions volumiques (30, 35 et 40%).

**Cas polydisperse**

*Modèle affine de la contrainte seuil*

Pour une suspension polydisperse vérifions dans un premier temps que le taux de déformation maximum, $\gamma_{max}$, qui correspond à la valeur maximale de $\gamma$ avant rupture du réseau tridimensionnel formé par les particules, ne dépend pas du diamètre des particules $d_i$.

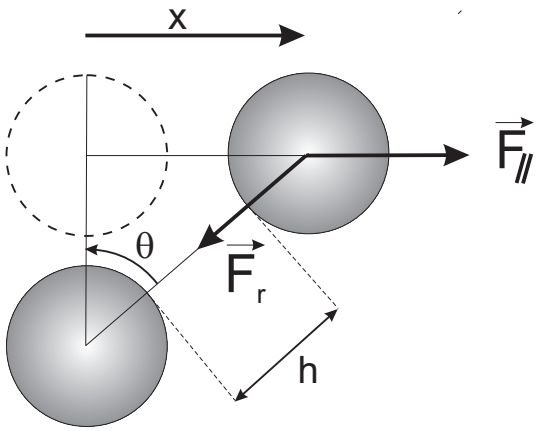


FIG. 3.29 – Schéma de cisaillement entre deux particules. La particule du haut est déplacée de x subissant une force tangentielle.

Comme le montre la figure 3.29 si on considère des forces tangentielles sur la particule supérieure nous pouvons écrire :

$$F_{||} = F_r sin\theta \tag{3.26}$$

soit

$$F_{||} = F_r \frac{\gamma}{\sqrt{1+\gamma^2}} \tag{3.27}$$

avec $\gamma = x/d = tan\theta$

En prenant comme force radiale celle de l'interaction entre deux sphères (l'équation) nous suivons l'évolution de $F_{||}$ en fonction de $\gamma$ sur la figure 3.30. Nous remarquons que la valeur de $\theta_{max}$ donc de $\gamma_{max}$ est indépendante de la valeur du rayon des particules. Dans l'expression de la force tangentielle seule l'expression de la force radiale dépendra du diamètre des particules.

*Interaction Sphère/Sphère*

Considérons que la géométrie d'interaction entre particules est de nature sphère/sphère hypothèse classiquement employée dans la littérature [Flatt, 2004] [Zhou et al., 1999]. Pour une

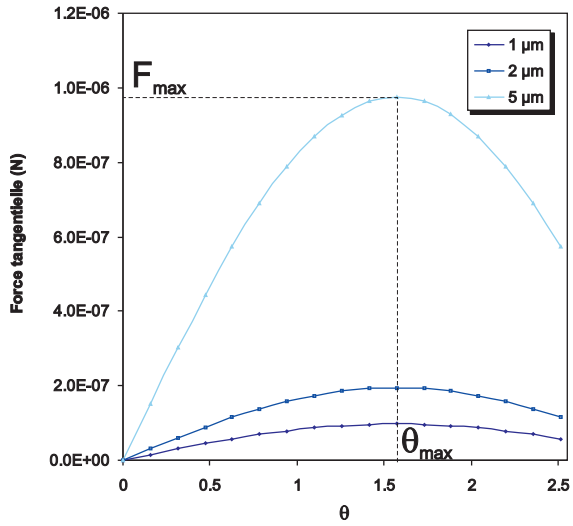


FIG. 3.30 – Evolution de la force de Van der Waals entre deux particules de différentes tailles : 1, 2 et $5\mu m$. La rupture de la liaison intervient pour $\gamma = sin(\theta_{max}) = \gamma_{max}$ et donc pour $F = F_{max}$.

suspension de particules polydisperses, Kapur [Kapur et al., 1997] donne une expression analytique de la contrainte seuil $\tau_y$. Dans le cas du gypse nous supposons que la force électrostatique est négligeable devant la force de Van der Waals. D'après l'équation 1.77, l'expression de la contrainte seuil utilisée est la suivante :

$$\tau_y = \frac{0.011}{\pi}\phi K(\phi)\frac{A}{h^2(\phi)}\sum_j \frac{S_j}{X_j}\sum_i S_i \left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_iX_j}}\right] \tag{3.28}$$

La distribution, exprimée en pourcentage volumique de particules de gypse broyé centrée en 2 $\mu m$ est traduite en pourcentage surfacique (cf. figure 3.31). A partir de cette distribution nous calculons à l'aide du programme Matlab la valeur de la double somme. Nous fixons la constante d'Hamaker pour le gypse, $A = 1.17.10^{-20}$ $J$ d'après Finot [Finot, 1997], et nous obtenons un bon ajustement pour $h_0 = 15.5$ $\dot{A}$, ce qui correspond à environ 6 couches d'eau pour modéliser l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la fraction volumique. A titre d'exemple Zhou dans le cas de ses suspensions d'oxydes de zirconium fixe la valeur de $h_0$ égale à 26 $\dot{A}$. Pour prendre en compte l'adsorption du polymère à la surface du gypse nous supposons que le polymère génère une couche de polymère d'épaisseur $\delta$ si bien que la distance interparticulaire augmente de $2.\delta$ en considérant que les couches d'eau lors de l'adsorption du polymère se désorbent :

$$h_{0,ad} = 2.\delta \tag{3.29}$$

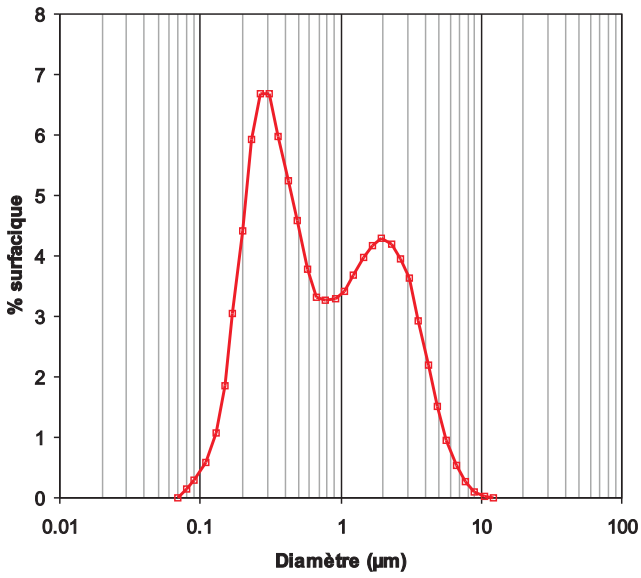


FIG. 3.31 – Distribution surfacique du gypse broyé.

De manière identique nous modélisons la contrainte seuil de la suspension de gypse broyé adjuvantée à 0.5% en PNS ou PCP. Nous obtenons un bon ajustement pour $h_{0,PNS} = 22$ $\dot{A}$ soit $\delta = 11$ $\dot{A}$ pour le PNS et $h_{0,PCP} = 24$ $\dot{A}$ soit $\delta = 12$ $\dot{A}$ pour le PCP. Les résultats de la modélisation sont exposés sur la figure 3.32. Ainsi la couche de polymère du PCP est plus épaisse que celle du PNS. Néanmoins les valeurs trouvées sont relativement faible et ne correspondent pas aux valeurs trouvées dans la littérature. Étudions donc le cas d'une interaction de type Plan/Sphère qui constitue un modèle physiquement plus acceptable.

*Interaction Plan/Sphère*

Pour le cas d'une interaction à géométrie Plan/Sphère, d'après l'équation 1.77 et comme l'expression de la force de type Plan/Sphère ne modifie pas l'expression de la double somme la contrainte seuil vaut :

$$\tau_y = \frac{0.055}{\pi}\phi K(\phi)\frac{A}{h^2(\phi)}\sum_j \frac{S_j}{X_j}\sum_i S_i \left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_iX_j}}\right] \tag{3.30}$$

Plus simplement nous avons :

$$\tau_{y-sphere/plan} = \frac{1}{4}\tau_{y-sphere/sphere} \tag{3.31}$$

Soit encore :

$$h_{0-sphere/plan} = 2h_{0-sphere/sphere} \tag{3.32}$$

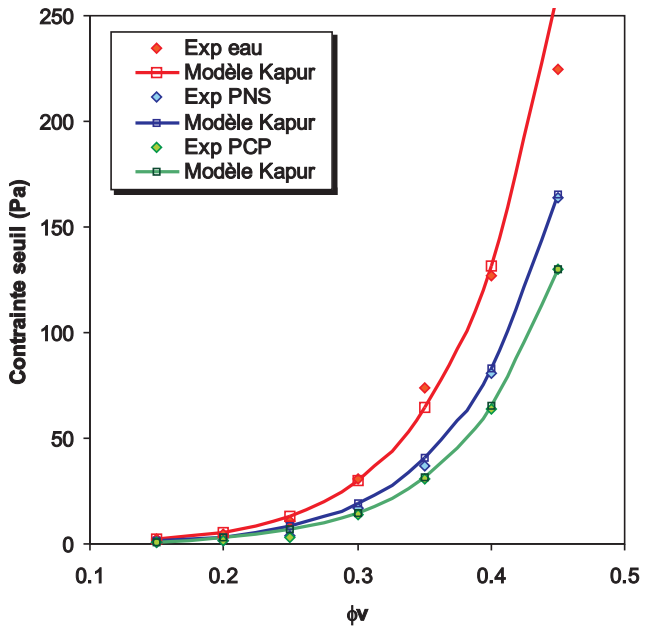


FIG. 3.32 – Modélisation à partir d'une interaction de type Sphère/Sphère de la contrainte seuil d'une suspension de particules de gypse broyées de 2 $\mu m$ adjuvantée ou non à 0.5% au PCP ou au PNS en fonction de la fraction volumique. La distance interparticulaire est ajustée à 15.5 $\dot{A}$ pour une suspension non adjuvantée, à 22 $\dot{A}$ pour une suspension adjuvantée au PNS, à 24 $\dot{A}$ pour une suspension adjuvantée au PCP.

Nous obtenons un bon ajustement pour $h_0 = 32\ \dot{A}$ ce qui correspond à 12 couches d'eau, $h_{0,PNS} = 44\ \dot{A}$ soit $\delta = 22\ \dot{A}$ pour le PNS et $h_{0,PCP} = 48\ \dot{A}$ soit $\delta = 24\ \dot{A}$ pour le PCP. Les valeurs de $\delta$ obtenues sont reportées dans le tableau ci-dessous.

| Adjuvantation | $h_0$ Sphère/Sphère ($\dot{A}$) | $\delta$ Sphère/Sphère ($\dot{A}$) |
|---|---|---|
| eau | 15.5 | 0 |
| PNS 0.5% | 22 | 11 |
| PCP 0.5% | 24 | 12 |

| Adjuvantation | $h_0$ Sphère/Plan ($\dot{A}$) | $\delta$ Sphère/Plan ($\dot{A}$) |
|---|---|---|
| eau | 32 | 0 |
| PNS 0.5% | 44 | 22 |
| PCP 0.5% | 48 | 24 |

**Suspension de particules de 10 $\mu m$**

Nous appliquons les mêmes modèles sur la contrainte seuil d'une suspensions de gypse broyé dont la distribution de taille en pourcentage volumique est centré en 10 $\mu m$ adjuvantée à 0.13%. Les résultats sont illustrés sur la figure 3.33. Les valeurs de la couche $\delta$ de polymère adsorbée pour les deux types d'interaction sont reportées dans le tableau ci-dessous. Les épaisseurs obtenues sont plus faibles que celles trouvées pour la suspension adjuvantée à 0.5%. Le taux d'adjuvantation pourrait expliquer la différence trouvée même si elle est relative. Comme pour la précédente modélisation la couche de PCP est sensiblement identique à celle du PNS. Nous pouvons remarquer que ce modèle de contrainte seuil est plus performant sur la suspension constituées de petites particules.

| Adjuvantation | $h_0$ Sphère/Sphère($\dot{A}$) | $\delta$ Sphère/Sphère($\dot{A}$) |
|---|---|---|
| eau | 15.5 | 0 |
| PNS 0.13% | 19 | 9.5 |
| PCP 0.13% | 21 | 10.5 |

Dans ce modèle nous considérons uniquement la force attractive de Van der Waals. La force générée par l'effet stérique du polymère n'a pas été pris en compte dans ce modèle. C'est ce que nous allons effectuer dans la section suivant.

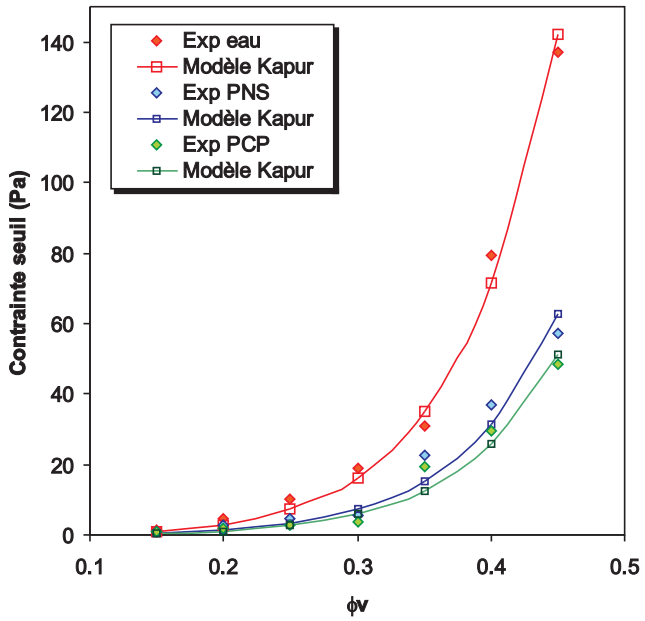


FIG. 3.33 – Modélisation à partir d'une interaction de type Sphère/Sphère de la contrainte seuil d'une suspension de particules de gypse broyées de 10 $\mu m$ adjuvantée ou non à 0.13% au PCP ou au PNS en fonction de la fraction volumique. La distance interparticulaire est ajustée à 15.5 $\dot{A}$ pour une suspension non adjuvantée, à 19 $\dot{A}$ pour une suspension adjuvantée au PNS, à 21 $\dot{A}$ pour une suspension adjuvantée au PCP.

| Adjuvantation | $h_0$ Sphère/Plan ($\dot{A}$) | $\delta$ Sphère/Plan ($\dot{A}$) |
|---|---|---|
| eau | 32 | 0 |
| PNS 0.13% | 38 | 19 |
| PCP 0.13% | 42 | 21 |

### 3.3.5 Modélisation de la contrainte seuil-modèle évolué

Nous adoptons désormais un modèle qui prend en compte l'énergie potentielle stérique pour les suspensions adjuvantées. Nous passons donc d'un potentiel dur à un potentiel mou. Nous allons évaluer l'abscise du point d'inflexion de l'énergie potentielle totale qui correspond à la distance interparticulaire, $h_{max}$ pour laquelle la force interparticulaire est maximale.

L'énergie potentielle stérique, $U_{sterique}$, est calculée en utilisant les expressions développées par Vincent et al. [Vincent et al., 1986] pour des particules sphériques avec une couche de polymère adsorbé. Les interactions stériques apparaissent quand les particules s'approchent à des distances inférieures à deux fois l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée ($\delta$). Ce domaine d'interaction ($0 < h < 2\delta$) peut être divisé en deux zones :

- La zone d'interpénétration ($\delta < h < 2\delta$) : pour une distance interparticulaire comprise entre $2\delta$ et $\delta$ nous employons que ce soit pour le PNS et le PCP le modèle appelé "pseudohomopolymer" pour décrire les interactions de mélange entre les deux couches de polymères qui rentrent en interaction :

$$U_{sterique,melange} = \frac{32\pi akT}{5\nu_1\delta^4}\phi_a^2(1/2-\chi)(\delta-\frac{h}{2})^6 \tag{3.33}$$

  où $\nu_1$ est le volume molaire du liquide de dispersion, $\phi_a$ est la fraction volumique de la couche de polymère adsorbée et $\chi$ le paramètre de Flory.
- La zone d'interpénétration+compression ($0 < h < \delta$) : à une distance interparticulaire inférieure à $\delta$ les contributions élastiques dominent. L'énergie potentielle totale est la somme du terme de mélange, $U_{sterique,melange}$, et du terme élastique, $U_{sterique,elastique}$ :

$$U_{sterique,elastique} = \frac{2\pi akT\rho}{M_a}\delta^2\phi_a\left[\frac{h}{\delta}ln(\frac{h}{\delta}(\frac{3-h/\delta}{2})^2) - 6ln(\frac{3-h/\delta}{2}) + 3(1-\frac{h}{\delta})\right] \tag{3.34}$$

  où $\rho$ est la densité du polymère et $M_a$ la masse moléculaire de l'espèce adsorbé.

Si nous supposons que $\delta < h < 2\delta$. La force maximale s'écrit entre une particule de diamètre

$X_i$ et une autre de diamètre $X_j$ :

$$F_{rij} = [\frac{A}{12h_{max}^2} - \frac{96\pi kT}{5\nu_1\delta^4}\phi_a^2(1/2-\chi)(\delta - h_{max}/2)^5]\left[\frac{X_iX_j}{X_i+X_j}\right] \tag{3.35}$$

où $h_{max}$ est la séparation correspondant à une force de rappel mximum, c'est à dire u point d'inflexion de la courbe d'énergie potentielle. Cette force est reportée dans la relation inspirée par Kapur. L'équation de la contrainte seuil s'écrit :

$$\tau_y = \frac{0.011}{\pi}\phi K(\phi)\left[\frac{A}{h_{max}^2(\phi)} - K'(\delta - h_{max}/2)^5\right]\sum_j \frac{S_j}{X_j}\sum_i S_i\left[\frac{X_i}{X_i + X_j - \sqrt{X_j^2 + 2X_iX_j}}\right] \tag{3.36}$$

avec $K' = \frac{36\pi kT}{5\nu_1\delta^4}\phi_a^2(1/2-\chi)$

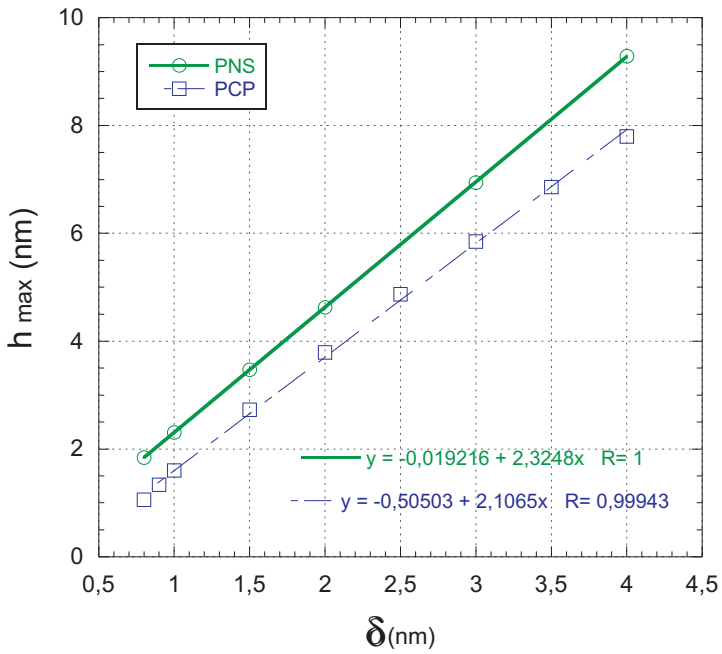


FIG. 3.34 – Evolution de $h_{max}$ en fonction de l'épaisseur de la couche adsorbée $\delta$ calculée pour le PNS et le PCP.

Nous modélisons les valeurs de contraintes seuil obtenues sur la suspension de gypse de 2 $\mu m$. Dans un premier temps nous calculons analytiquement le point d'inflexion $h_{max}$ en fonction de l'épaisseur $\delta$ (cf. figure3.34). Puis nous ajustons la valeur de $\delta$ pou atteindre la valeur de la

contrainte seuil mesurée. Nous représentons sur la figure 3.35 l'évolution de $\delta$ en fonction de la fraction volumique solide.

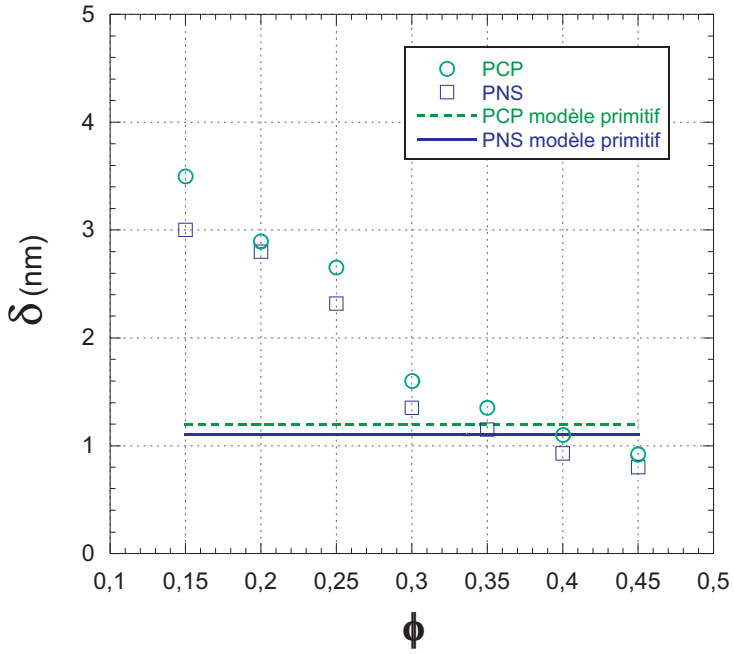


FIG. 3.35 – Epaisseur $\delta$ de la couche de PNS ou de PCP adsorbé en fonction de la fraction volumique pour une suspension de particules de 2 $\mu m$ adjuvantée à 0.5% calculée à partir du modèle évolué. Nous superposons la valeur de $\delta$ calculée à partir du modèle primitif.

Nous remarquons que l'épaisseur de la couche de polymère aussi bien pour le PNS que pour le PCP décroît avec l'augmentation de la fraction volumique solide. Nous supposons que la couche de polymère se comprime avec l'augmentation de la concentration en particule et du nombre de contacts. La comparaison des deux modèles de contraintes seuil nous montre que ces résultats sont cohérents dans la mesure ou nous trouvions une couche de PNS de 1.1 $nm$ et de PCP de 1.2 $nm$, pour un modèle primitif en considérant une interaction sphère-sphère, ce qui est la valeur moyenne de $\delta$ dans la gamme de fraction volumique où la contrainte seuil devient importante ($0.3 < \phi$). Notons que la différence entre le PCP et le PNS est minime.

### 3.3.6 Contrainte seuil d'une suspension bimodale

Nous réalisons un mélange de deux suspensions de deux différentes distributions, une distribution de particules broyées centrée en 1 $\mu m$ et une autre non broyées centrée en 75 $\mu m$ pour différents pourcentage massiques et nous mesurons la contrainte seuil de ce mélange bimodal en réalisant une rampe de paliers de contraintes de 0,1 à 2000 $Pa$. La fraction volumique de chaque suspension est 39%.

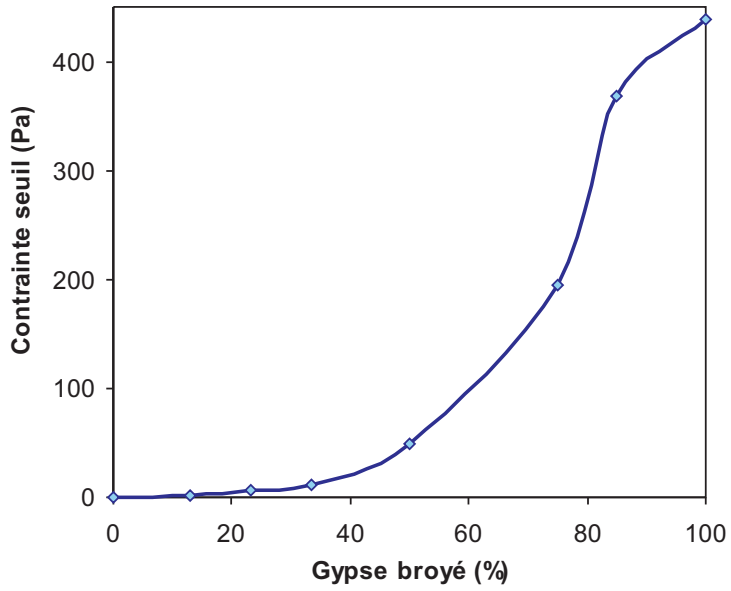


FIG. 3.36 – Evolution de la contrainte seuil d'une suspension bimodale de particules de 1 $\mu m$ et 75 $\mu m$.

Sur la figure 3.36 nous avons reporté l'évolution de la contrainte seuil sans adjuvant en fonction du pourcentage de gypse broyé. On remarque que cette évolution n'est pas absolument linéaire. Pour 50% en masse de petites particules la contrainte seuil est encore dix fois plus faible que la contrainte seuil finale. Ce résultat peut être très intéressant si l'on souhaite développer une plaque de plâtre possédant des propriétés mécaniques optimales pour une mise en oeuvre la meilleure possible c'est à dire avec une contrainte seuil la plus faible possible.

### 3.3.7 Etude et modélisation du module élastique haute-fréquence en fonction de la fraction volumique

Des informations utiles peuvent être recueillies concernant la structure et le comportement en déformation d'un fluide viscoplastique à des contraintes inférieures ou proches de la contrainte seuil à partir de mesures dynamiques. L'avantage de tester le fluide à de si faibles déformations

repose sur le fait que ces sollicitations non destructrices perturbent très modérément la structure du fluide possédant un comportement à seuil ou tout autre caractéristique rhéologique. Nous allons appliquer cette méthode dynamique à notre fluide complexe adjuvanté aux différents fluidifiants étudiés, le PNS, le PCP et la famille des PPP afin de relier cette rhéologie dynamique à faibles déformations et faibles fréquences aux interactions interparticulaires.

**Descriptif du protocole expérimental**

Quand un matériau à contrainte seuil est cisaillé sous une oscillation de faible amplitude, le comportement dynamique mesuré peut être linéaire et donc analysé à l'aide de la théorie et des méthodes utilisées pour les propriétés viscoélastiques [Ferry, 1970] [Marin, 1988]. Dans notre expérience considérons une déformation sinusoïdale $\gamma$ de faible amplitude $\gamma_0$ et de fréquence $\omega$ :

$$\gamma = \gamma_0 sin(\omega t) \tag{3.37}$$

La contrainte est sinusoïdale et proportionnelle à la déformation mais avec un déphasage $\delta$ :

$$\tau = \tau_0 sin(\omega t + \varphi) \tag{3.38}$$

Le module de cisaillement complexe s'écrit alors :

$$G^* = \frac{\tau}{\gamma} = G'(\omega) + iG''(\omega) \tag{3.39}$$

Pour connaître le spectre mécanique de notre suspension de gypse, nous déterminons au préalable la zone linéaire de viscoélasticité de notre suspension. Ces tests nous indiquent la valeur de contrainte à fixer lors de l'oscillogramme dans le but d'éviter toute mesure destructrice du système. Nous fixons la contrainte à 1 $Pa$ et nous balayons en fréquence sur la totalité des fréquences disponibles de notre rhéomètre, c'est à dire de 0,01 à 100 $Hz$. La figure 3.37 montre le module élastique $G'$ de notre suspension à 31% en fraction volumique adjuvantée au PNS ou PCP à 0,5% ou non adjuvantée. Dans tous les cas la suspension montre une dépendance en fréquence pour ce type de sollicitations en contrainte. A faibles fréquences la structure de la suspension est capable de relaxer pendant la période d'oscillation et ainsi dissiper la plus grande partie de l'énergie accumulée lors du cycle. Nous avons alors la valeur du module visqueux supérieur au module élastique. Mais lorsque la fréquence augmente la dissipation de l'énergie devient de moins en moins efficace, jusqu'au moment où l'oscillation est si rapide que la structure du système n'a plus le temps de relaxer car elle n'a plus de temps de réagir à la sollicitation. Par voie de conséquence, la plus grande partie de l'énergie fournie par la contrainte

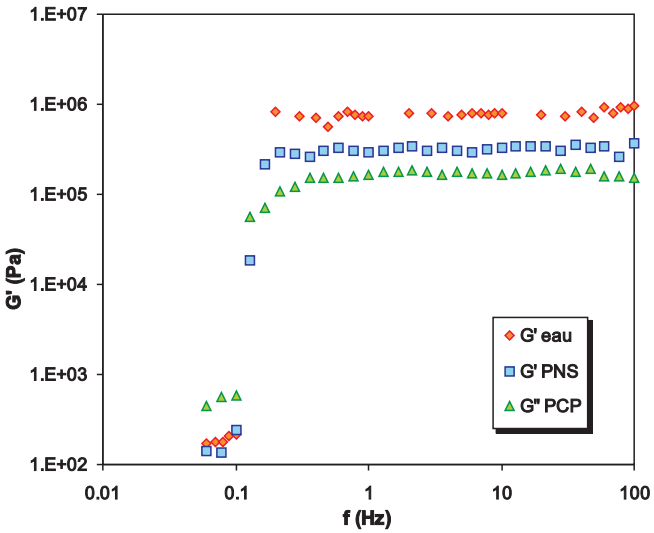


FIG. 3.37 – Evolution du module élastique, $G'$, d'une suspension de gypse de 2 $\mu m$ à 31% en volume adjuvantée au PCP ou au PNS à 0,5% ou non adjuvantée en fonction de la fréquence, f(Hz).

est stockée et le système a une réponse élastique. On note bien que le module élastique est en valeur supérieur au module visqueux. Après une hausse continue de sa valeur le module élastique atteint donc un plateau indépendant de la fréquence, appelé module basse-fréquence $G'_0$. Sur le plateau la déformation est de $10^{-5}$.

Nous pouvons considérer qu'à 5 $Hz$ nous sommes sur le plateau que la suspension soit adjuvantée ou non. Nous relevons par la suite les valeurs du module élastique basse-fréquence, $G'_{0y}$, et de la contrainte seuil, $\tau_y$, pour les différentes suspensions étudiées en réalisant une rampe de contrainte logarithmique de 0,1 à 2000 $Pa$ en mode dynamique en fixant la fréquence à 5 $Hz$. Le module élastique basse-fréquence, $G'_0$, correspond au plateau de la zone linéaire en $G'$, visible sur la figure 3.38, et la contrainte seuil est associée à la contrainte à laquelle le module élastique commence à chuter. On remarque que la composante élastique est supérieure à la composante visqueuse avant la contrainte seuil, ce qui s'inverse lorsque l'on a dépassé cette contrainte critique. On peut dire que la contrainte seuil correspond à la contrainte où les deux courbes $G'(Pa)$ et $G''(Pa)$ se coupent.

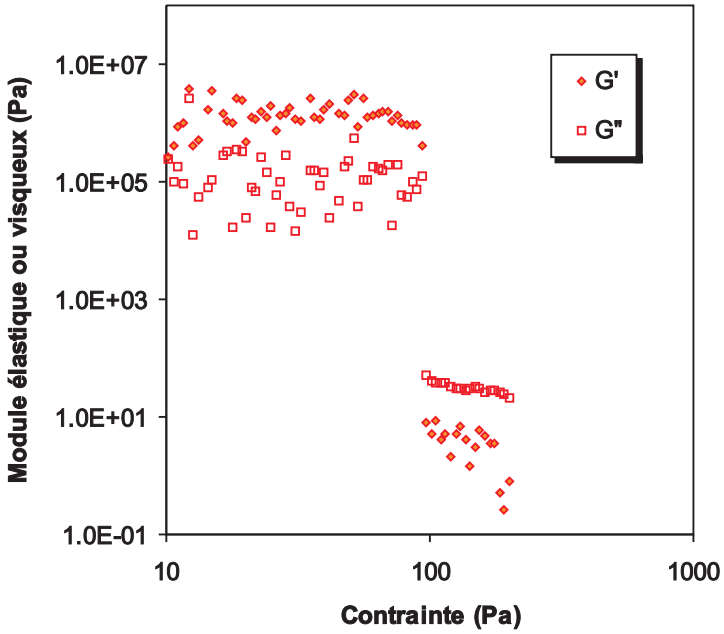


FIG. 3.38 – Evolution du module élastique, $G'$, et du module visqueux, $G''$, d'une suspension de gypse de 2 $\mu m$ à 35% en volume, non adjuvantée, en fonction de la contrainte à fréquence fixée (f=5 $Hz$).

**Différentes familles de fluidifiants**

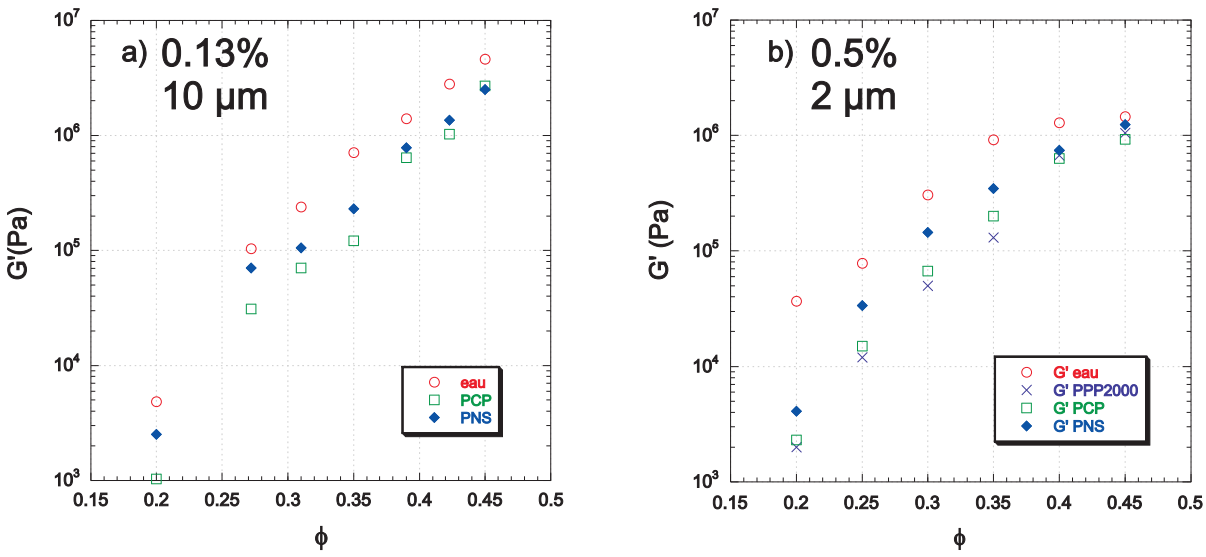


FIG. 3.39 – a) Evolution du module élastique d'une suspension de gypse de 10 $\mu m$ adjuvantée au PCP ou au PNS à 0,13% ou non adjuvantéee en fonction de la fraction volumique $\phi$. b) Evolution du module élastique d'une suspension de gypse de 2 $\mu m$ adjuvantée au PCP ou au PNS à 0,5% ou non adjuvanté en fonction de la fraction volumique $\phi$. L'expérience est effectuée en mode dynamique à 5 $Hz$.

L'expérience a été effectuée sur des particules de gypse broyées de 10 $\mu m$ et adjuvantées à 0.13% (cf. figure 3.39 a) ) et sur des particules de 2 $\mu m$ adjuvantées à 0.5%. Au vu des résultats des figures 3.39 a) et b) nous constatons que le PCP est plus efficace que le PNS. Cette différence entre les deux fluidifiants est d'ailleurs plus marquée en terme de module de conservation qu'en terme de contrainte seuil. La valeur du module élastique est en moyenne deux fois plus importante pour le PNS que pour le PCP lorsque la suspension est adjuvantée à 0.5% pour les concentrations en solide inférieur à 40%. Nous remarquons d'autre part le comportement très voisin entre le PPP 2000 et le PCP, ce qui est une confirmation des précédentes expériences. Enfin, nous distinguons l'atténuation de d'efficacité du fluidifiant dès 40% en fraction volumique. L'origine de cette perte d'efficacité comme pour la contrainte seuil, serait due à la variation de la portée stérique du polymère adsorbé. L'effet du fluidifiant sur le module élastique va décroissant lorsque la fraction volumique augmente car la portée stérique du polymère diminuerait avec la hausse de fraction volumique solide.

Nous pouvons modéliser les courbes du module élastique en fonction de la fraction volumique

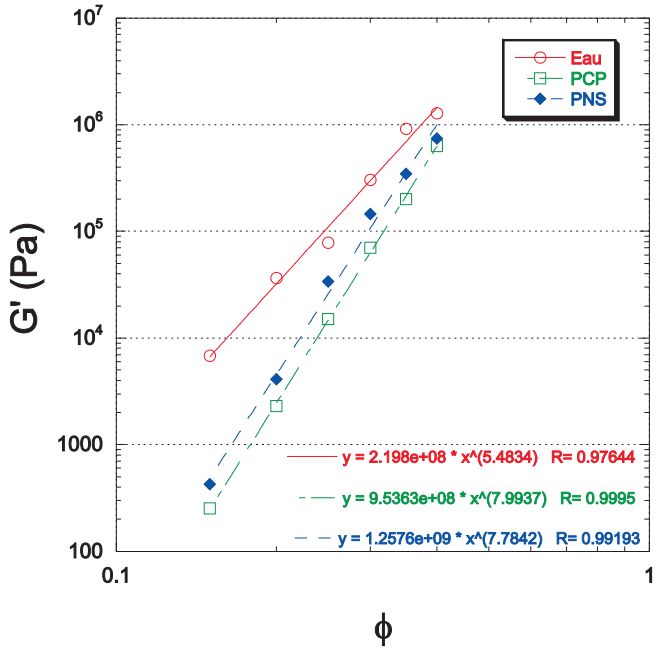


FIG. 3.40 – Evolution du module élastique d'une suspension de gypse de 2 $\mu m$ adjuvantée au PCP ou au PNS à 0,5% ou non adjuvantée en fonction de la fraction volumique $\phi$.

à l'aide d'une loi puissance :

$$G^{'} = k\phi^{n} \tag{3.40}$$

Les paramètres d'ajustement sont détaillés sur la figure 3.40. La puissance de la courbe d'ajustement d'une suspension non adjuvantée ($n_{EAU} = 5.48$) est inférieure à celles des suspensions adjuvantées : $n_{PCP} = 7.99$ et $n_{PNS} = 7.78$.

### Famille des PPP

Les données de la figure 3.41 rendent compte du comportement voisin des PPP 1000, 2000, 3000 et 88. Nous travaillons sur des particules de gypse broyées de 2 $\mu m$ à un taux d'adjuvantation de 0.5%. Le PPP 3000 est plus efficace en terme de réduction du module élastique que les PPP 1000 et 2000 ce qui semble logique si on considère la portée stérique de ce dernier. Néanmoins la tendance va s'inverser à partir de 30%, le PPP 3000 devenant moins efficace. Nous supposons que le PPP 3000 perd son efficacité en raison de l'enchevêtrement d'une chaîne polyoxyéthylène plus longue que les PPP 1000 et 2000. Nous retrouvons un phénomène observé sur le PNS et le PCP qui est l'atténuation de l'efficacité du fluidifiant pour les plus fortes concentrations (à partir de 40%). Les résultats des modules élastiques paraissent donc plus cohérents, du moins pour $\phi \leq 0.35$. Une modélisation du module élastique s'avère donc plus

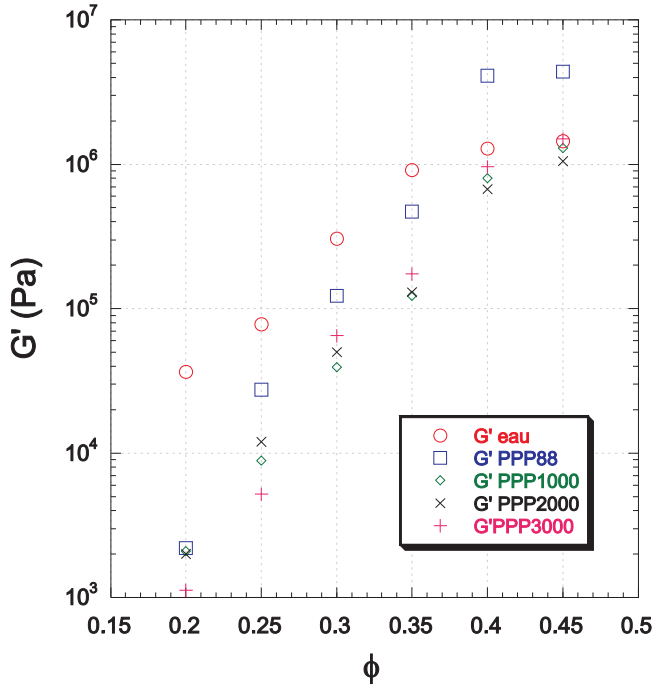


FIG. 3.41 – Evolution du module élastique d'une suspension de gypse de 2 $\mu m$ adjuvanté aux différents PPP (88 ; 1000 ; 2000 ; 3000) à 0,5% ou non adjuvanté en fonction de la fraction volumique $\phi$. L'expérience est effectuée en mode dynamique à 5 $Hz$.

judicieuse. A l'aide des expressions du potentiel d'interaction stérique nous allons déterminer les paramètres physico-chimiques qui pilotent la répulsion stérique.

### Modélisation

Notre but est de relier le module élastique basse-fréquence à l'énergie potentielle d'interaction totale entre particules pour déterminer à partir des valeurs du module élastique les paramètres physico-chimiques qui gouvernent la répulsion stérique, l'épaisseur $\delta$ du polymère adsorbé, $\phi_a$ la fraction volumique du polymère adsorbé et $M_a$ la masse molaire du polymère adsorbé. Des études similaires ont été menées par Megias-Alguacil [Megias-Alguacil, 2005].

*Présentation du modèle*

D'après Russel [Russel et al., 1991] :

$$G'_0 \simeq \frac{K(\phi)\phi 3 R_m^2}{\pi d^3} \left( \frac{\delta^2 U_{total}(h)}{\delta h^2} \right)_{R_m} \tag{3.41}$$

avec $K(\phi)$ le nombre de coordination, $R_m$ l'abscisse du puit de potentiel, $\phi_{max}$, la fraction

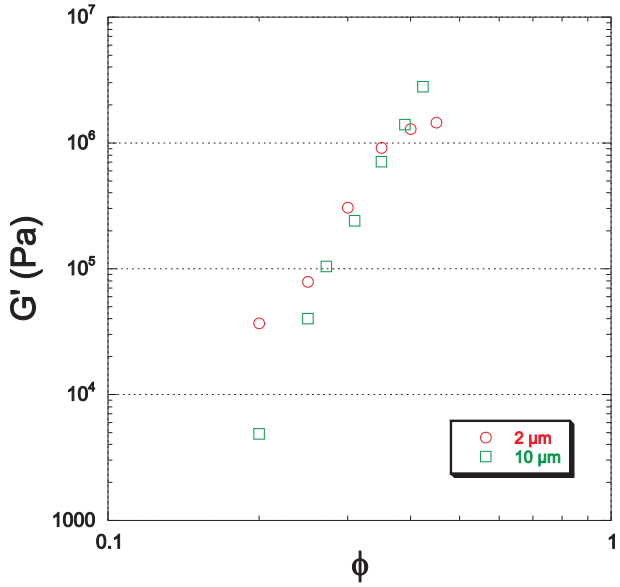


FIG. 3.42 – Module élastique d'une suspension de particules de gypse broyées non adjuvantée de 2 $\mu m$ et de 10 $\mu m$.

volumique où l'empilement est maximal, $d$ la diamètre moyen des particules, $U_{total}$, l'énergie potentielle totale d'interaction.

Cette relation est valable en régime concentré pour des particules stabilisées stériquement.

La stabilité colloïdale est gouvernée par l'énergie totale d'interaction, $U_{total}$ qui est la somme des différentes contributions :

$$U_{total} = U_{vdW} + U_{electrostatique} + U_{sterique} \tag{3.42}$$

où $U_{vdW}$ est l'énergie potentielle attractive due aux interactions longues portée de Van der Waals entre particules, $U_{electrostatique}$, l'énergie potentielle répulsive provenant des interactions électrostatiques induites par le polymère adsorbé, $U_{sterique}$, l'énergie potentielle issue du polymère adsorbé à la surface des particules.

Nous avons montré que pour des particules de gypse broyées, l'énergie potentielle électrostatique induite par le PNS ou par le PCP est négligeable devant l'énergie potentielle stérique. $U_{VdW}$ est donné par l'expression d'Hamaker pour une interaction de type sphère/plan :

$$U_{VdW} = -\frac{A}{6h}d \tag{3.43}$$

Nous avons reporté les valeurs de $G'_0$ pour les particules de 2 $\mu m$ et de 10 $\mu m$ sur la figure 3.42. Nous remarquons que pour la gamme de fraction volumique allant de 20 à 40% le module

élastique infini est indépendant de la taille des particules : le module élastique est sensiblement le même pour la suspension de particules de 2 $\mu m$ et celle de 10 $\mu m$. Ce résultat confirme bien l'indépendance en $d$ du modèle de Russel pour une suspension non adjuvantée dans la mesure où $\left(\frac{\delta^2 U_{total}(h)}{\delta h^2}\right)_{R_m}$ est proportionnelle à $d$ en prenant en compte uniquement l'interaction de Van der Waals.

*Méthode*

A partir du modèle de Russel, nous allons relier le module élastique à une épaisseur de la couche de polymère $\delta$. Nous employons les expressions des énergies stériques déterminées par Napper (cf. equations 3.33 3.34), utilisées également dans le modèle de contrainte seuil évolué présenté à la sous-section 3.3.5. D'après la sous section 2.1.9, nous connaissons les valeurs du paramètre de Flory des deux polymères PNS et PCP ($\chi_{PNS} = 0.497$ et $\chi_{PNS} = 0.484$) dans une solution à forte concentration en calcium et les valeurs de la masse moléculaire du PNS ($M_{PNS} = 10000\ g/mol$) et du PCP ($M_{PCP} = 27000\ g/mol$). Ces valeurs ont été obtenues à partir de la modélisation de la pression osmotique des deux polymères en présence d'ions calcium. Par ailleurs, nous fixons les valeurs de la fraction volumique du polymère adsorbé pour le PNS et pour le PCP égale à $\phi_a = 0.9$. Pour la famille des PPP, nous choisissons le paramètre de Flory du PCP étant donné que la chaîne greffée sur cette famille est du polyoxyéthylène. De la même manière nous fixons la fraction volumique des PPP adsorbé égal à $\phi_a = 0.9$.

Dans un premier temps nous déterminons l'abscisse du puit de potentiel pour différents valeurs de $\delta$. Les figures 3.43, 3.44, 3.45, 3.46, 3.47 et 3.48 montrent les courbes de l'énergie potentielle d'interaction totale calculée à partir des expressions de Vincent, définies ci-dessus, pour différentes valeurs de $\delta$ respectivement pour le PNS, le PCP, le PPP88, le PPP1000, le PPP2000, le PPP3000. Puis, après avoir déterminé l'expression de la dérivée seconde de l'énergie potentielle d'interaction totale nous déterminons analytiquement l'expression de la fonction f définie par :

$$\left(\frac{\delta^2 U_{total}(h)}{\delta h^2}\right)_{R_m} = f(\delta) \tag{3.44}$$

Les fonctions f des différents polymères sont représentés sur la figure 3.49.

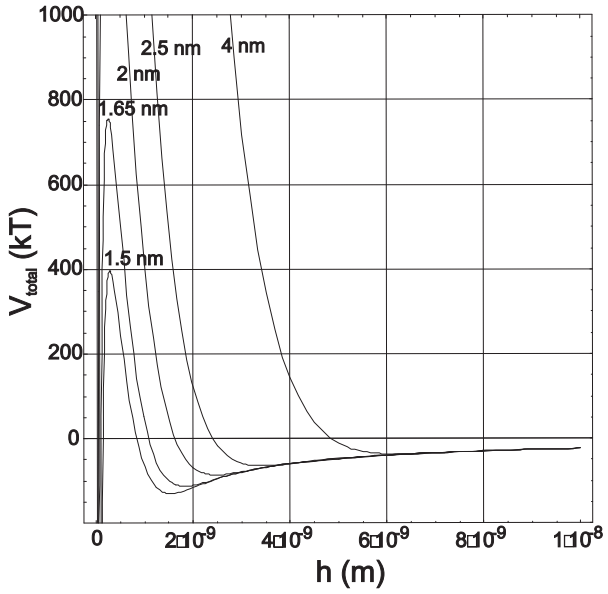


FIG. 3.43 – Energie potentielle d'interaction totale entre deux particules de gypse supposées sphériques recouvertes d'une couche de PNS d'épaisseur $\delta$ croissante (1.5 $nm$ ; 1.65 $nm$ ; 2 $nm$ ; 2.5 $nm$ ; 4 $nm$), de fraction volumique $\phi_a = 0.9$ et de masse moléculaire $M_w = 10000\ g/mol$.

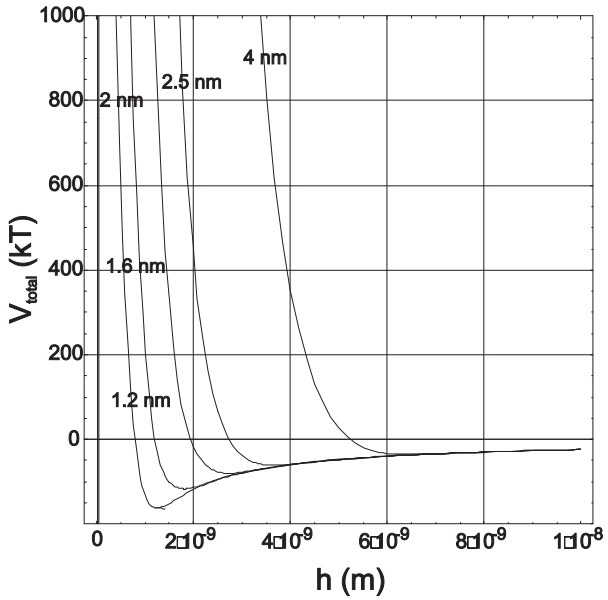


FIG. 3.44 – Energie potentielle d'interaction totale entre deux particules de gypse supposées sphériques recouvertes d'une couche de PCP d'épaisseur $\delta$ croissante (1.5 $nm$ ; 1.8 $nm$ ; 2 $nm$ ; 2.5 $nm$ ; 4 $nm$), de fraction volumique $\phi_a = 0.9$ et de masse moléculaire $M_w = 27000\ g/mol$.

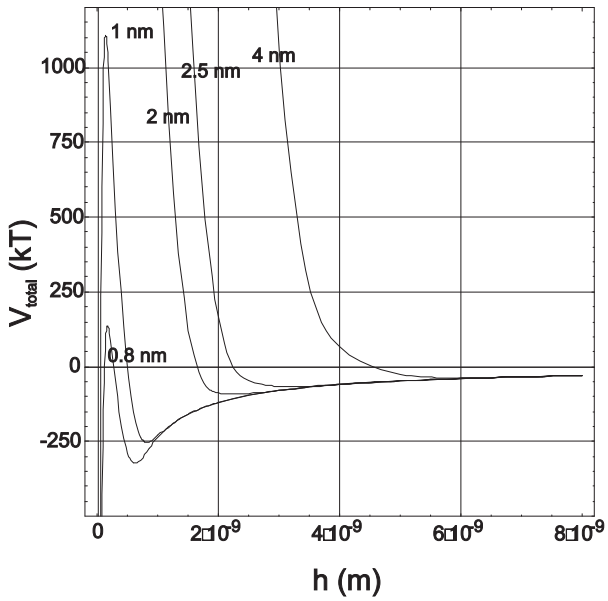


FIG. 3.45 – Energie potentielle d'interaction totale entre deux particules de gypse supposées sphériques recouvertes d'une couche de PPP 88 d'épaisseur $\delta$ croissante (0.8 $nm$ ; 1 $nm$ ; 2 $nm$ ; 2.5 $nm$ ; 4 $nm$), de fraction volumique $\phi_a = 0.9$ et de masse moléculaire $M_w = 88\ g/mol$.

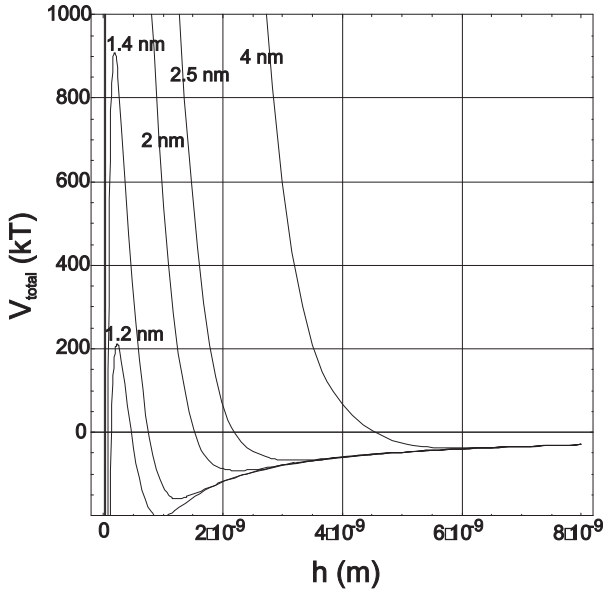


FIG. 3.46 – Energie potentielle d'interaction totale entre deux particules de gypse supposées sphériques recouvertes d'une couche de PPP 1000 d'épaisseur $\delta$ croissante (1.2 $nm$ ; 1.4 $nm$ ; 2 $nm$ ; 2.5 $nm$ ; 4 $nm$), de fraction volumique $\phi_a = 0.9$ et de masse moléculaire $M_w = 1000\ g/mol$.

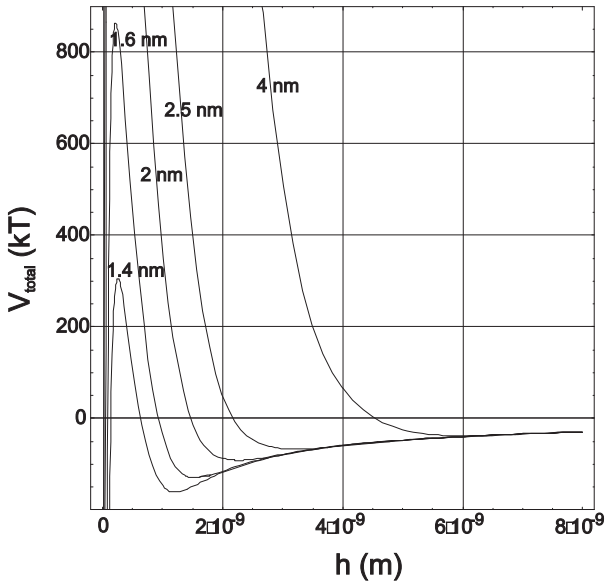


FIG. 3.47 – Energie potentielle d'interaction totale entre deux particules de gypse supposées sphériques recouvertes d'une couche de PPP 2000 d'épaisseur $\delta$ croissante (1.4 $nm$ ; 1.6 $nm$ ; 2 $nm$ ; 2.5 $nm$ ; 4 $nm$), de fraction volumique $\phi_a = 0.9$ et de masse moléculaire $M_w = 2000\ g/mol$.

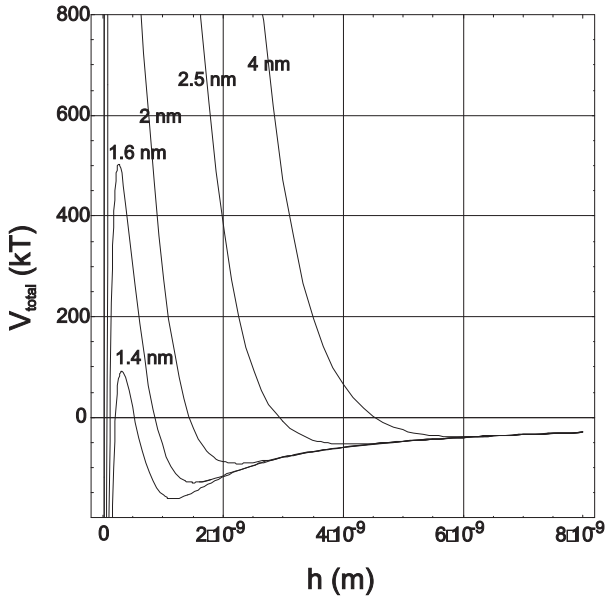


FIG. 3.48 – Energie potentielle d'interaction totale entre deux particules de gypse supposées sphériques recouvertes d'une couche de PPP 3000 d'épaisseur $\delta$ croissante (1.4 $nm$ ; 1.6 $nm$ ; 2 $nm$ ; 2.5 $nm$ ; 4 $nm$), de fraction volumique $\phi_a = 0.9$ et de masse moléculaire $M_w = 3000\ g/mol$.

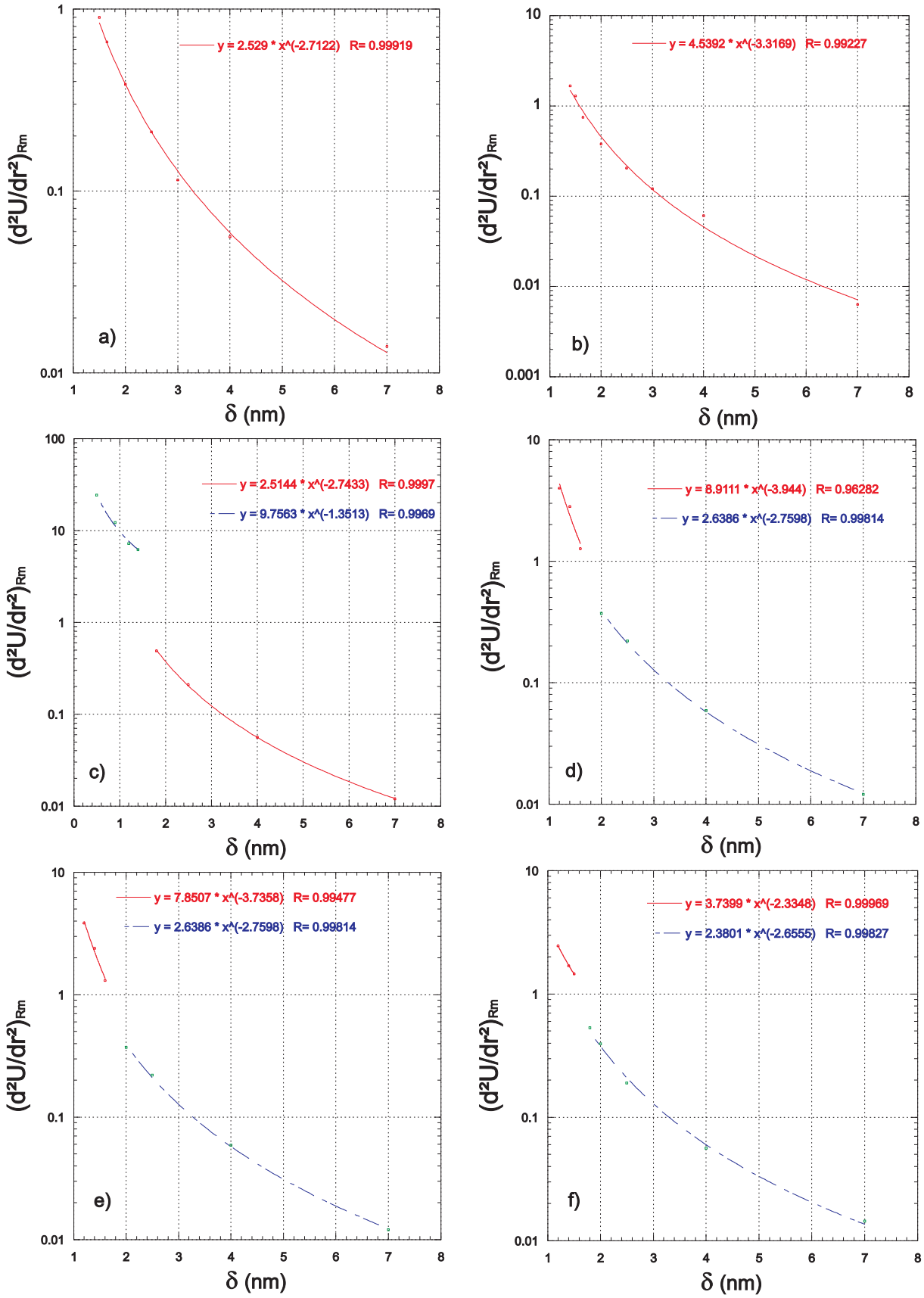


FIG. 3.49 – $\left(\frac{\delta^2 U_{total}(h)}{\delta h^2}\right)_{R_m}$ en fonction de $\delta$ pour les différents types de polymères adsorbés : PNS pour la figure a), PCP pour la figure b), PPP 88 pour la figure c), PPP 1000 pour la figure d), PPP 2000 pour la figure e), PPP 3000 pour la figure f).

A partir de la relation de Russel nous pouvons donc déterminer l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé à partir de la valeur de $G'_0$ calculée. Le nombre de coordination est fixé par la relation de Gotoh utilisée dans le modèle de la contrainte seuil (équation 1.78).

*Résultats*

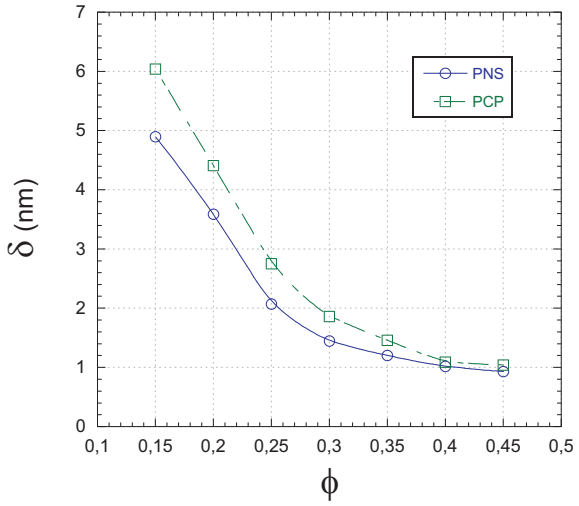


FIG. 3.50 – Epaisseur $\delta$ de la couche de PNS ou de PCP adsorbé en fonction de la fraction volumique pour une suspension de particules de 2 $\mu m$ adjuvantée à 0.5%.

En employant la méthode de résolution décrite précédemment nous déterminons l'évolution de $\delta$ en fonction de la fraction volumique pour une suspension de particules adjuvantées à 0.5% en PCP et PNS illustrée sur la figure 3.50. On remarque que l'épaisseur de la couche de polymère décroît lorsque la fraction volumique croît. Ces résultats nous laissent penser que la couche de polymère adsorbée est donc comprimée lorsque l'encombrement au voisinage de chaque particule augmente. Dans le cas d'une adjuvantation au PNS nous passons d'une couche de polymère épaisse de 3.6 $nm$ à 20% en fraction volumique solide à 1 $nm$ à 45%. Le PCP donne une couche plus épaisse à 20% que le PNS atteignant 4.4 $nm$. A 45% la couche de polymère du PCP est de la même épaisseur que celle du PNS. A 30% quand la couche de polymère de PCP fait 1.8 $nm$ celle du PNS en fait 1.4 $nm$. Il convient de relativiser les fortes valeurs obtenues aux plus faibles fractions volumiques (15 et 20%) car la relation 3.41 n'est plus valable aux faibles concentrations.

Nous réalisons la même opération sur des suspensions de particules de gypse adjuvantées aux différents PPP à 0.5%. Les résultats exposés sur la figure 3.51 confirment bien l'idée selon laquelle les PPP 1000, 2000 et 3000 génèrent une couche d'épaisseur identique induisant un

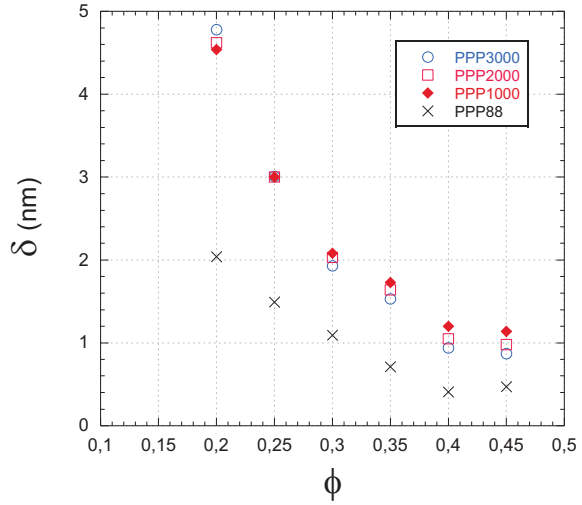


FIG. 3.51 – Épaisseur de la couche de PPP adsorbé $\delta$ en fonction de la fraction volumique pour une suspension de particules de 2 $\mu m$ adjuvantée à 0.5%.

module élastique très proche, contrairement au PPP 88 qui au vu de sa longueur de chaîne polyoxyéthylène possède une portée stérique bien plus réduite. A 30% en fraction volumique les PPP 1000, 2000 et 3000 ont une épaisseur de couche égale à $\delta = 2$ $nm$ alors n'est que de 1.1 $nm$ pour le PPP 88. A plus forte fraction volumique, à 45% en fraction volumique les PPP 1000, 2000 et 3000 ont une épaisseur de couche égale à $\delta = 1$ $nm$ environ alors pour le PPP88 elle n'est que de 0.5 $nm$. On note que l'épaisseur $\delta$ du PCP est très proche de celle des PPP 1000, 2000 et 3000.

Par ailleurs, nous pouvons constater sur la figure 3.52 en comparant le modèle de calcul de $\delta$ issu de la modélisation de $G'$ et celui issu de la modélisation de $\tau_y$ que les valeurs obtenues à partir de $\phi = 0.25$ sont très proches, surtout à partir de 25%. Nous retrouvons la même tendance à la décroissance de $\delta$ avec l'augmentation de la fraction volumique. Cependant, la différence d'épaisseur entre le PNS et le PCP est plus nette dans le cas du modèle de $G'$ que dans le cas du modèle de $\tau_y$.

Pour conclure, ces résultats montrent que l'efficacité du PCP et des PPP1000, 2000, 3000 résident dans la longueur de leur portée stérique mais pas uniquement. En effet, aux fortes fractions volumiques la portée stérique du PCP et du PNS étant comparable, la répulsion stérique s'explique par la qualité du solvant. L'eau étant meilleur solvant pour le PCP que pour le PNS, la répulsion induite par le PCP adsorbée est plus puissante générant un module élastique et une contrainte seuil plus faible. A 35%, le module élastique du PNS est deux fois plus grand que celui du PCP ($G'_{0PNS} = 3.7.10^5$ $Pa$ et $G'_{0PCP} = 2.10^5$ $Pa$) alors que la couche

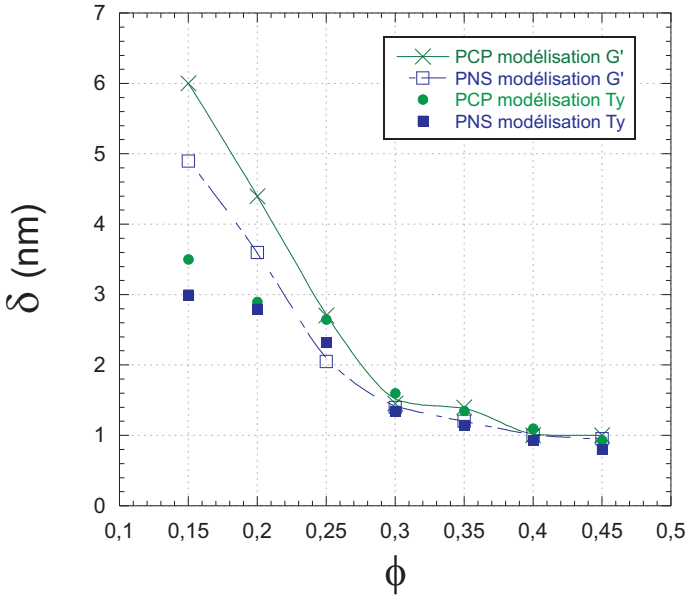


FIG. 3.52 – Comparaison des épaisseur $\delta$ de la couche de PNS ou de PCP adsorbé calculées à partir des mesures de $G'$ et de $\tau_y$.

de polymère du PNS est légèrement plus faible que celle du PCP ($\delta_{PNS} = 1.4\ nm$ et $\delta_{PCP} = 1.2\ nm$). Un bon fluidifiant doit avoir non seulement une portée stérique la plus longue possible mais aussi être en bon solvant avec l'eau. Le fluidifiant pouvant réaliser une rupture sur le marché industriel devra posséder un paramètre de Flory le plus faible possible. Il serait donc intéressant de greffer des fonctions chimiques sur un PCP ou un PNS pouvant augmenter, non pas la portée des interactions, mais la qualité de solvant.

## 3.4 Suspension en écoulement

Nous cherchons à quantifier le rôle du fluidifiant lors de l'écoulement d'une suspension de particules de gypse qu'elles soient broyées ou non broyées. Nous exprimerons sa fonction dans la déstructuration des particules sous cisaillement.

### 3.4.1 Viscosité d'une suspension de particules broyées

#### Conditions expérimentales

La suspension est constituée de gypse broyé par la méthode de Netszch dont la distribution est centrée sur 2 $\mu m$. Le rhéomètre utilisé est le RS-150. Les essais sont réalisés en géométrie cône-plan, avec des géométries de diamètre 35 $mm$ et d'angle 2°. Les pâtes sont pré-cisaillées du-

rant 10 secondes puis nous laissons la pâte au repos pendant 5 secondes afin que les contraintes générées par le pré-cisaillement relaxent. Nous effectuons ensuite une rampe de contrainte de 0.1 à 1000 $Pa$ en 10 minutes, en mesurant 500 points de façon linéaire. Les essais sont effectués sur plusieurs séries d'échantillons à $\phi$ croissant (23% ; 30% ; 35% ; 40%), adjuvantés (à 0.5% en masse au PCP ou au PNS) ou non.

**Résultats**

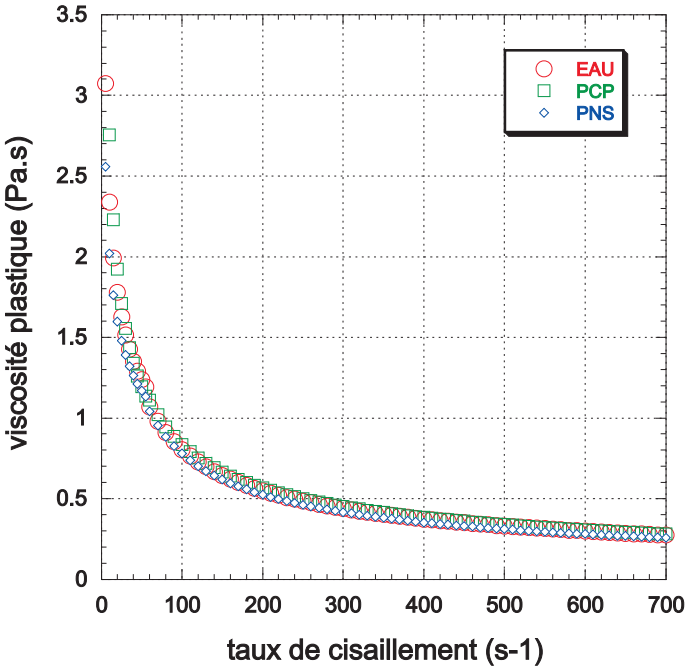


FIG. 3.53 – Viscosité plastique de suspensions de particules de gypse broyées de 2 $\mu m$ à 35% en volume, adjuvantée avec du PCP ou du PNS à 0.5%.

La figure 3.53 montre l'évolution de la viscosité plastique d'une suspension de particules de gypse de 2 $\mu m$ adjuvantée ou non à 35% en volume. La viscosité plastique est définie par la relation : $\eta_{plastique} = d\tau/d\dot{\gamma}$. Elle a été déterminée en modélisant les courbes rhéologiques obtenues à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley :

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n \tag{3.45}$$

La modélisation de la contrainte permet de déterminer les coefficients k et n respectifs pour chaque type de suspension adjuvantée (PNS ou PCP) ou non. Pour plus de facilité nous modélisons chaque courbe rhéologique pour le domaine des faibles taux de cisaillement, c'est

à dire de 0 à 70 $s^{-1}$, et pour le domaine des forts taux de cisaillement, soit de 70 à 700 $s^{-1}$. Les coefficients de la modélisation sont reportés dans le tableau suivant. On associe l'indice 0 au domaine des faibles cisaillements et $\infty$ au domaine des forts cisaillements :

| Type d'adjuvantation | $k_0$ | $n_0$ | $k_\infty$ | $n_\infty$ |
|---|---|---|---|---|
| non-adjuvantée | 1.06 | 0.913 | 9.6 | 0.605 |
| adjuvantée PCP | 19 | 0.48 | 25 | 0.44 |
| adjuvantée PNS | 6.7 | 0.66 | 25 | 0.43 |

La valeur du coefficient n déterminé par la modélisation aux faibles taux de cisaillement montre bien le caractère très faiblement rhéofluidifiant ($n \simeq 1$) de la suspension non-adjuvantée et rhéofluidifiant des suspensions adjuvantées. Toujours aux faibles taux de cisaillement la performance du PCP par rapport au PNS sur la viscosité est très peu nette. De même, aux forts taux de cisaillement, nous remarquons que la viscosité plastique est peu altérée par la présence de fluidifiant. Ainsi, le fluidifiant agit sur les particules broyées au contact et permet la défloculation des agrégats dès les faibles taux de cisaillement.

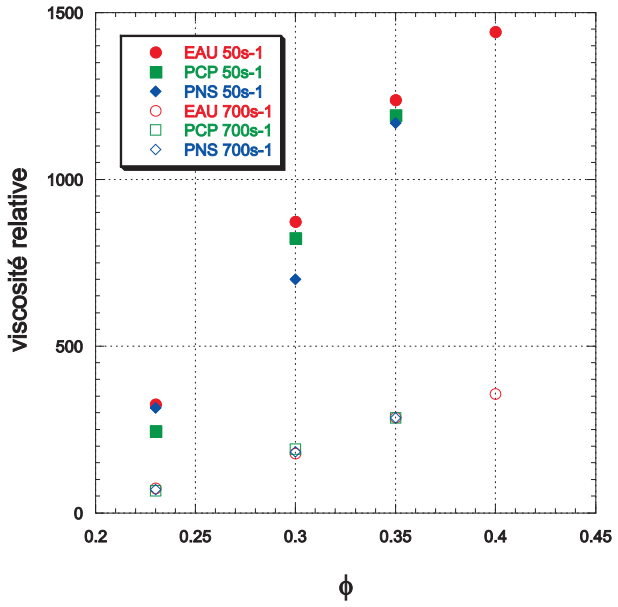


FIG. 3.54 – Viscosité relative de suspensions de particules de gypse broyées de $2\mu m$ en fonction de la fraction volumique solide, adjuvantée avec du PCP ou du PNS à 0.5%.

On réalise le même traitement pour les autres fractions volumiques. Les valeurs des viscosités relatives en fonction des différentes fractions volumiques calculées à 50 $s^{-1}$ et 700 $s^{-1}$ sont représentées sur la figure 3.54. Nous constatons que à 700 $s^{-1}$, quelque soit sa fraction

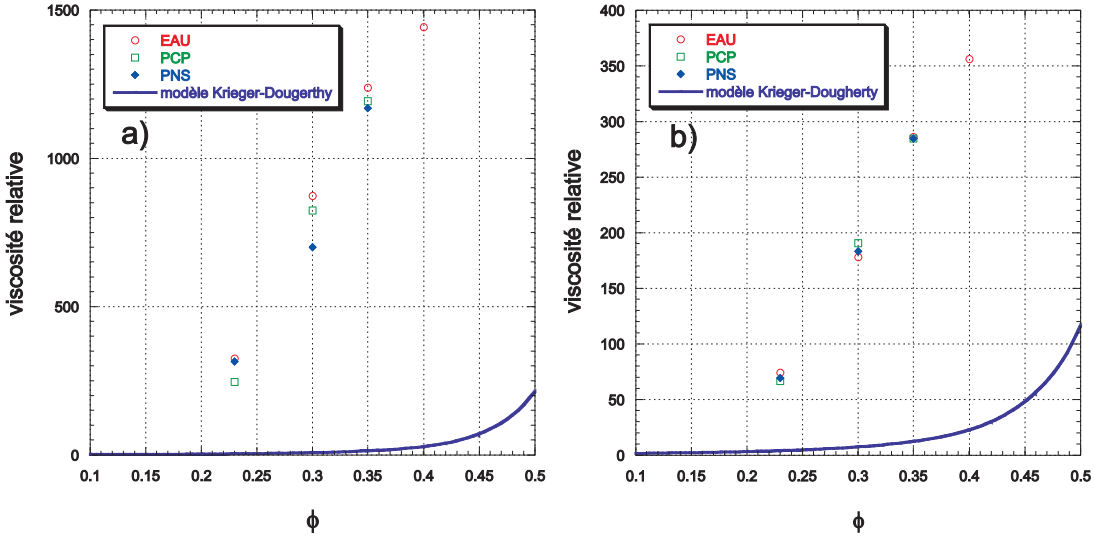


FIG. 3.55 – Evolution de la viscosité plastique mesurée expérimentalement et modélisée par l'equation de Krieger-Dougherty, d'une suspension de particules de gypse broyées en fonction de la fraction volumique solide, à faible taux de cisaillement (figure a)) et à fort taux de cisaillement (figure b)).

volumique, la suspension adjuvantée ou non possède la même viscosité. A plus faible taux de cisaillement l'effet fluidifiant est visible mais reste faible. Par la suite nous allons modéliser la viscosité relative de la suspension pour interpréter les interactions interparticulaires ou inter-agrégats sous écoulement et essayer de comprendre l'absence d'effet du fluidifiant.

### 3.4.2 Modélisation de la viscosité des particules broyées

Dans un premier temps nous proposons de modéliser l'évolution de la viscosité relative de la suspension de gypse broyée à l'aide du modèle de Krieger-Dougherty [Krieger and Dougherty, 1959] afin de rendre compte des forces hydrodynamiques subies par les particules à faible (50 $s^{-1}$) et fort taux de cisaillement (700 $s^{-1}$). L'équation de Krieger-Dougherty s'écrit :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{max}}\right)^{-[\eta]\phi_{max}} \tag{3.46}$$

avec $\eta_r$ la viscosité relative, $\phi_{max}$ la fraction volumique maximum, et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque. D'après Barnes [Barnes et al., 1987], nous choisissons $[\eta] = 5$ qui est la valeur de la viscosité intrinsèque du $TiO_2$ minéral qui s'agrége fortement, $\phi_{max} = 0.6$ pour les faibles taux de cisaillement et $\phi_{max} = 0.65$ pour les forts taux de cisaillement. Nous constatons que le modèle de Krieger-Dougherty ne permet pas de traduire l'évolution de la viscosité de la suspension de gypse en fonction de la fraction volumique illustrée sur la figure 3.55 a) pour les faibles

taux de cisaillement et sur la figure 3.55 b) pour les forts taux de cisaillement. Les valeurs obtenues par le modèle sous-estiment énormément les valeurs expérimentales. La viscosité des suspensions de gypse n'est donc pas gouvernée uniquement par les forces hydrodynamiques.

C'est la raison pour laquelle nous prenons en compte les effets structurels de la suspension en écoulement. Le groupe de Potanin [Potanin et al., 1994] a développé un modèle de viscosité pour une dispersion de particules faiblement agrégées. Ce modèle de microrhéologie décompose la viscosité en deux parties, l'une témoignant des phénomènes hydrodynamiques, l'autre provenant des effets structuraux. Selon Potanin, la suspension est considérée comme étant composée d'agrégats fractals qui se comportent comme des sphères imperméables. Ces agrégats fractals se structurent en chaînes. Ces chaînes sous cisaillement peuvent se détruire et se recréer de façon réversible. Ainsi, la viscosité est la somme d'un terme rendant compte des interactions hydrodynamiques, $\eta_{hydro}$, et d'un terme rendant compte des interactions liées à l'arrangement structurel des particules, $\eta_{struct}$ :

$$\eta = \eta_{hydro} + \eta_{struct} \tag{3.47}$$

La composante hydrodynamique, $\eta_{hydro}$, est évaluée en utilisant le modèle de Kriger-Dougherty et en considérant les agrégats comme des sphères de fraction volumique $\phi_a$ :

$$\eta_{hydro} = \mu(1 - \frac{\phi_a}{\phi_{max}})^{-[\eta]\phi_{max}} \tag{3.48}$$

La fraction volumique des agrégats fractals est définie par l'intermédiaire de la fraction volumique des particules, $\phi_P$ :

$$\phi_P = \phi_a \phi_{int} \tag{3.49}$$

avec $\phi_{int}$ étant la fraction volumique moyenne interne des particules dans l'agrégat :

$$\phi_{int} \sim \left(\frac{R_g}{a}\right)^{d_f - 3} \tag{3.50}$$

avec $R_g$ étant le rayon de gyration de l'agrégat, $a$ le rayon des particules, $d_f$ la dimension fractale de l'agrégat, comprise normalement entre 1.7 et 2.5 .

A partir des dimensions fractales et chimiques nous pouvons calculer le nombre de particules par agrégats, $N$, et $N_{ch}$ le nombre de particules par chaînes :

$$N \sim \left(\frac{R_g}{a}\right)^{d_f} \tag{3.51}$$

et

$$N_{ch} \sim \left(\frac{q}{a}\right)^{d_l} \tag{3.52}$$

avec $q$, la distance aux extrémités et $d_l$ la dimension chimique qui varie entre 1 et 1.6.

La composante structurelle est alors donnée par la relation suivante :

$$\eta_{struct} = \frac{\tau^*}{\dot{\gamma}} \sim \alpha \frac{F_c h_c}{a^3} \phi_a^2 \left(\frac{R_G}{a}\right)^{-5+2d_f+d_l} \tag{3.53}$$

D'après le chapitre 3.3.4, la force interparticulaire est celle de l'interaction sphère/plan pour des particules dont le rayon moyen en nombre est égal à 1 $\mu m$ :

$$F_c = A\frac{a}{3h^2} = 1,08.10^{-8} N \tag{3.54}$$

$\alpha$ est la fraction de collisions créant une chaîne d'agrégats rigides. Nous fixons $\alpha = 1$.

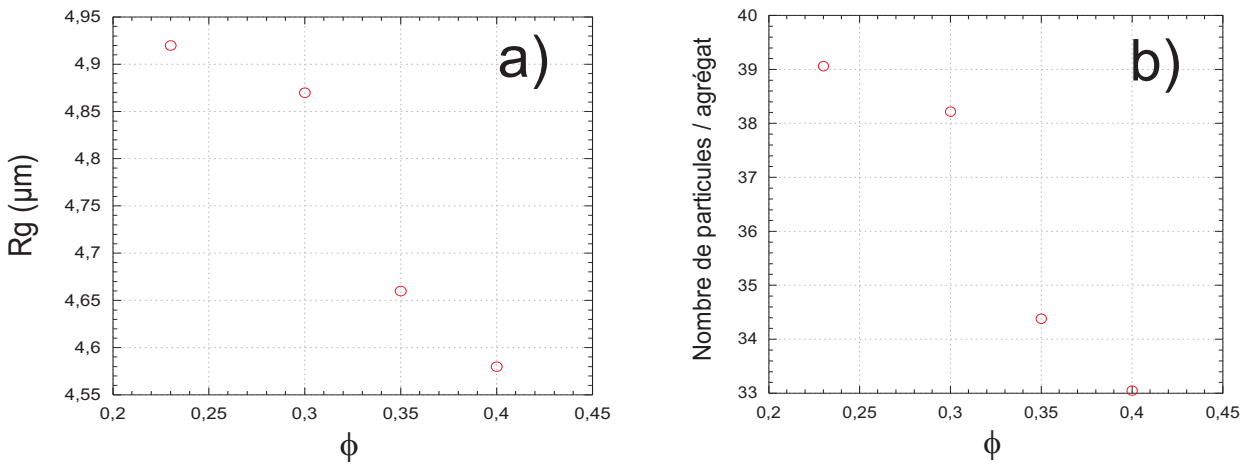


FIG. 3.56 – Evolution du rayon de gyration ( figure a) ) et du nombre de particules par agrégats ( figure b) ) modélisés par le modèle de Potanin pour des particules sans couche de polymère avec $F_c = 1,08.10^{-8}$ $N$ et $h_c = 6$ $\dot{A}$ à partir des valeurs de viscosité mesurées à un taux de cisaillement de 700 $s^{-1}$.

Les résultats de cette modélisation sont exposés sur la figure 3.56. Nous ajustons le rayon de gyration de l'agrégat $R_G$ et nous fixons la distance interparticulaire, égale à 6 $\dot{A}$ soit environ trois couches de molécules d'eau, la dimension fractale de l'agrégat égale à $d_f$=2.1 et la dimension chimique de l'agrégat égale à $d_l$=1.3. Les particules de gypse se structurent en agrégats fractals. Le rayon de gyration de ces agrégats décroît avec l'augmentation de la fraction volumique. On passe d'un rayon de gyration de 4,92 $\mu m$ composé de 39 particules à une fraction volumique de 23%, à un rayon de gyration de 4,55 $\mu m$ composé de 33 particules à une fraction volumique de 40%. Ainsi, le modèle proposé par Potanin et al. décrit bien mieux la viscosité d'une suspension de gypse broyée que le modèle de Kriger-Dougherty car il prend en

considération les interactions structurelles entre particules. Ces interactions pilotent le système en écoulement et contribuent majoritairement aux fortes valeurs de viscosité observées dès les plus faibles taux de cisaillement.

### 3.4.3 Viscosité d'une suspension de particules non-broyées

#### Conditions expérimentales

La suspension est constituée de gypse broyé par la méthode de Netszch dont la distribution est centrée sur 75 $\mu m$. Le rhéomètre utilisé est le RS-150. Les essais sont réalisés en géométrie plan-plan de diamètre 35 $mm$. Nous fixons l'entrefer à 500 $\mu m$. Les pâtes sont pré-cisaillées durant 10 secondes puis nous laissons la pâte au repos pendant uniquement 2 secondes afin que la suspension ne sédimente pas. Nous effectuons ensuite une rampe de contrainte de 0.1 à 1000 $Pa$ en 10 minutes, en mesurant 500 points de façon linéaire. Les essais sont effectués des échantillons à $\phi = 0.52$ adjuvantés à 0.13% et 0.5% en masse au PCP ou au PNS ou non.

#### Résultats

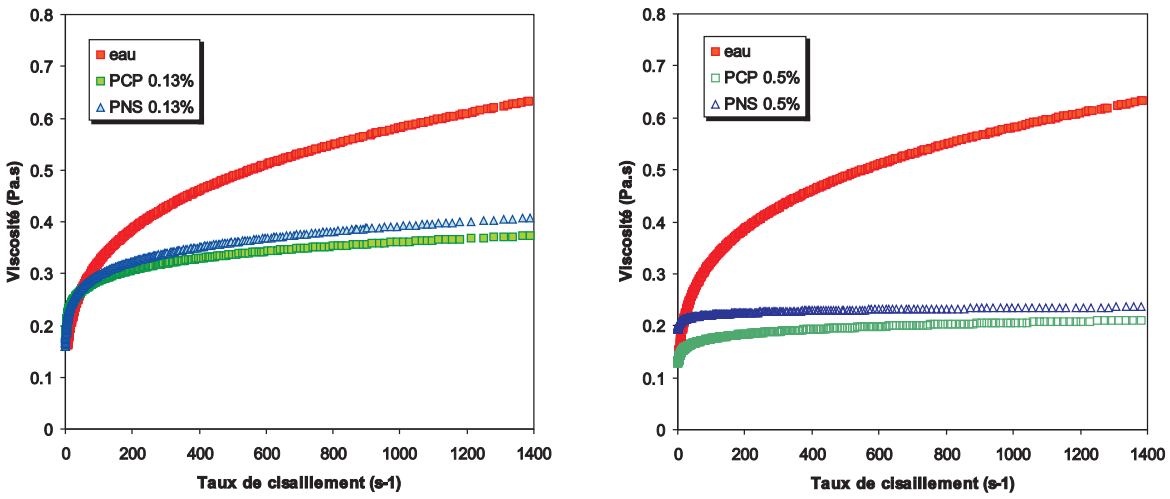


FIG. 3.57 – Viscosité plastique de suspensions de particules de gypse broyées de 75 $\mu m$ à 52% en volume, adjuvantée avec du PCP ou du PNS à 0.13% (figure de gauche) et 0.5% (figure de droite).

La viscosité plastique a été déterminée à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley, $\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$ à partir de courbes rhéologiques réalisées sur une suspension de particules non-broyées de 75 $\mu m$ :

| Type d'adjuvantation | k | n |
|---|---|---|
| non adjuvanté | 0.09 | 1.26 |
| adjuvanté au PNS à 0.13% | 0.172 | 1.12 |
| adjuvanté au PCP à 0.13% | 0.181 | 1.11 |
| adjuvanté au PNS à 0.5% | 0.197 | 1.025 |
| adjuvanté au PCP à 0.5% | 0.127 | 1.07 |

La viscosité de ce type de suspension est sensible à l'ajout de fluidifiant comme l'illustre la figure 3.57 dans la mesure où le fluidifiant abaisse de façon significative la viscosité. L'effet est plus marqué à 0.5% en fluidifiant qu'à 0.13%. On observe un léger rhéoépaississement ($n = 1.26$) de la suspension non-adjuvantée. La baisse de la viscosité en présence de fluidifiant pour ces particules non-broyées peut s'expliquer de trois façons, soit par le biais d'une lubrification frictionnelle, soit par l'intermédiaire d'une lubrification hydrodynamique soit par les deux phénomènes combinés.

D'après la loi de Coulomb, la dissipation frictionnelle entre deux particules dépend du coefficient de friction $f$ et de la force normale $N$ qui maintient les particules en contact direct. Pour un déplacement $\delta x$, l'énergie dissipée vaut :

$$E_f = fN\delta x \tag{3.55}$$

Le coefficient $f$ dépend fortement de l'état de surface des particules, il peut être modifé par l'adsorption de surfactant. Celui-ci peut le réduire fortement. Bosschkova [Boschkova, 2002] montre dans sa thèse l'influence des surfactants sur le coefficient de friction. Elle contrôle le paramètre d'empilement critique en utilisant une série de surfactants. Le coefficient de friction varie sur deux décades en modifiant le paramètre d'empilement critique.

La lubrification hydrodynamique joue aussi un rôle de dissipation hydrodynamique. D'après Frankel et Acrivos [Frankel and Acrivos, 1967] la principale source de dissipation hydrodynamique dans les assemblées denses de grains en suspension dans un fluide réside dans l'expulsion de ce fluide hors des zones confinées entre des particules proches les unes des autres lorsque celles ci se rapprochent ou au contraire dans son aspiration dans ces zones lorsque les particules s'éloignent. Cette dissipation sera d'autant plus importante que la viscosité du liquide suspendant sera forte. La force qui s'oppose au rapprochement de deux sphères de rayon $a$ séparées d'une distance $h$, se déplaçant à une vitesse relative $\dot{h}$ dans un fluide de viscosité $\mu$ vaut :

$$F_{hydrodynamique} = -\frac{3\pi}{8}\mu\frac{a^2}{h}\dot{h} \tag{3.56}$$

Sous cisaillement, $\dot{h}$ est au moins égal à $\dot{\gamma}a$ et la force de freinage est donc au moins égale à $\mu a^3\dot{\gamma}/h$ [Coussot, 2002]. Cette force, lorsque la distance interparticulaire $h$ tend vers 0, donc à séparation nulle, devient, en l'absence de force attractive (ce que l'on peu admettre au vu des valeurs de contrainte seuils mesurées sur ces particules), infinie. Pour observer ce phénomène il faut qu'une force pousse les particules les unes contre les autres. Cette force dans notre cas est la force de cisaillement imposée par la géométrie du rhéomètre. Cette force est de l'ordre de $\mu a^2\dot{\gamma}$. Lorsque $h \ll a$, la force de cisaillement est bien plus faible que la force de lubrification hydrodynamique, c'est donc cette dernière qui pilote l'interaction entre particules au cours du cisaillement. Dans certains écoulements la gravité peut être cette force. La proportionnalité de la force hydrodynamique en $a^2$ signale que seules les plus grosses particules seront sensibles à cette force, on observera donc ce phénomène principalement sur les plus grosses particules comme les particules non-broyées.

Supposons que le phénomène de baisse de viscosité suite à l'ajout de fluidifiant soit imputable aux phénomènes de lubrification hydrodynamique, alors pour un taux de 0.13% d'adjuvantation on ne devrait pas observer de modification des propriétés de l'écoulement en admettant que la totalité du polymère soit adsorbé et donc qu'il ne reste plus de polymère dans le liquide interstitiel. Pourtant, on perçoit un effet indéniable sur la viscosité. Ainsi, cette effet ne peut s'expliquer que si l'on se trouve dans un système piloté par la dissipation frictionnelle. L'adsorption de PNS et de PCP modifierait l'etat de l'interface solide/liquide et réduirait le coefficient de friction et donc de ce fait la viscosité.

A 0.5% en fluidifiant, on peut penser que l'on a dépassé le plateau d'adsorption aussi bien pour le PCP que pour le PNS. En effet, le plateau d'adsorption pour les particules de 2 $\mu m$ est atteint à 0.28% pour le PCP et à 0.71% pour le PNS d'après le sous-chapitre 3.3.2 et donc doit être atteint pour des concentrations bien plus faibles pour des particules de 75 $\mu m$ en raison de leur surface spécifique plus faible. La chute de la dissipation visqueuse au delà du plateau d'adsorption ne peut donc s'expliquer uniquement par lubrification des contacts. La probabilité de contacts entre particules est sans doute fortement réduite par la viscosification du liquide interstitiel provoquant une diminution de la dissipation frictionnelle. néanmoins comme nous allons le voir dans la section suivante l'aygmentation de la viscosité intersticielle due au polymère libre peut, pour des concentrations plus grandes de polymère, provoquer une augmentation de la viscosité moyenne de la suspension.

### 3.4.4 Influence de la concentration en fluidifiant sur la viscosité

#### Conditions expérimentales

Nous effectuons des mesures selon le même protocole qu'au sous-chapitre précédent sur des suspensions composées de particules identiques adjuvantées à 0.8%, 1.6%, 2.4%, 3.2%, 4% et 6% en masse au PCP ou au PNS.

#### Résultats

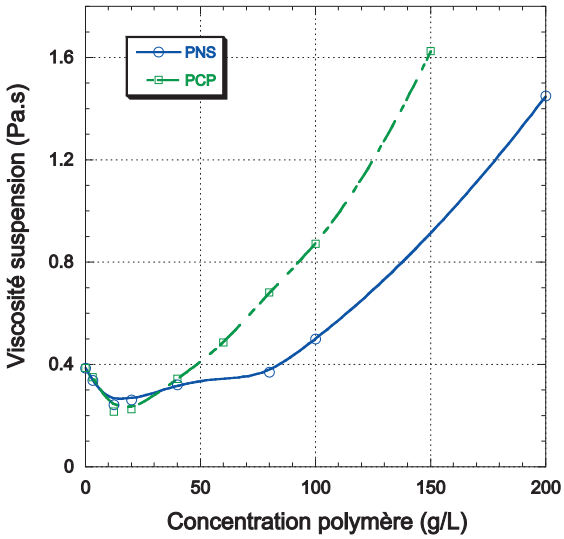


FIG. 3.58 – Evolution de la viscosité plastique d'une suspension de particules de gypse broyées de 75 $\mu m$ à 52% en volume en fonction de la concentration en PNS et PCP.

Nous relevons la viscosité plastique de la suspension au taux de cisaillement $\dot{\gamma}$=100 $s^{-1}$ pour les différentes concentrations en fluidifiants, PNS et PCP. La figure 3.58 illustre les résultats obtenus en fonction de la concentration en fluidifiant traduite en terme de concentration massique dans le fluide interstitiel (ie. en $g/L$). Nous constatons que la viscosité de la suspension passe par un minimum qui correspond au passage d'une phase où le fluidifiant joue un rôle de fluidifiant à une phase où le fluidifiant joue le rôle de viscosifiant hydrodynamique. Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre précédent, le premier régime qui correspond à une baisse de la dissipation hydrodynamique s'explique dans un premier temps par une lubrification des contacts dans un régime gouverné par les phénomènes de friction puis dans un second temps par une lubrification hydrodynamique due à la presence de fluidifiant non adsorbé. Dans le second régime toujours piloté par des phénomènes de lubrification hydrodynamique le fluidifiant provoque à partir d'une certaine concentration une augmentation de la dissipation visqueuse.

La transition entre les deux régimes est définie par le minimum de la viscosité de la suspension, c'est à dire à $[Polymere] = 12.5g/L$, aussi bien pour le PNS que pour le PCP. Cette concentration exprimée en $\%massique$ correspond à [Polymère]=0.5%.

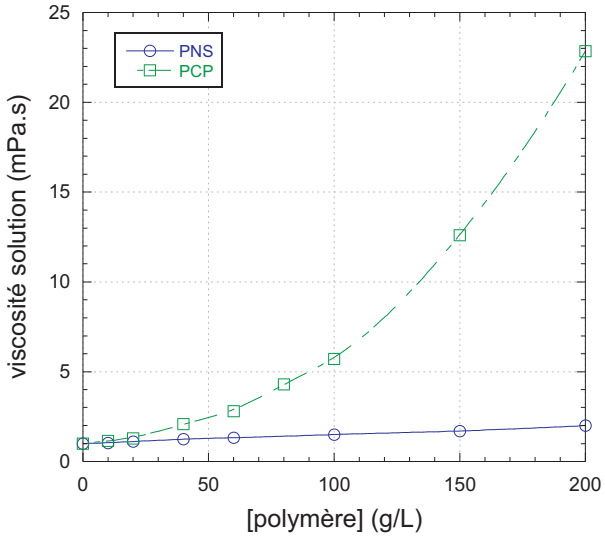


FIG. 3.59 – Evolution de la viscosité d'une solution de PNS ou de PCP adjuvantée au $CaCl_2$ ($Ca/monomere = 4$) en fonction de sa concentration.

Afin d'interpréter le second régime observé nous tentons de modéliser la viscosité de la suspension à partir de la viscosité du fluide interstitiel mesuré à l'aide du RS-600. Nous nous plaçons dans les mêmes conditions expérimentales que celles des mesures effectuées sur la suspension de gypse. Nous mesurons la viscosité de la solution de polymère pour différentes concentrations en ajoutant du calcium par le biais d'une solution de $CaCl_2$ de telle sorte que le rapport $Ca/monomere$ soit égal à 4 afin de se rapprocher au mieux de l'état du polymère non-adsorbé présent dans la suspension de gypse. Les résultats sont exposés sur la figure 3.59. Au minimum de la viscosité de la suspension la concentration en polymère dans le liquide interstitiel est nulle donc nous pouvons poser [Polymère]=0 $g/L$. Au delà de cette concentration nous supposons que le polymère reste en solution. Nous définissons $f(\phi)$ tel que :

$$\eta_{suspension} = \eta_{liquide} f(\phi) \tag{3.57}$$

Comme l'état de défloculation maximum a été atteint nous supposons que quelque soit la concentration en polymère dans le second régime $f(\phi)$ reste invariant quelque soit la concentration en polymère du liquide interstitiel. A [Polymère]=0 $g/L$ nous fixons la valeur de

$f(0.52) = 0.215$. A partir de la relation précédente et des mesures de viscosité de la solution de polymère nous déterminons les valeurs de la viscosité de la suspension modèle que nous comparons aux valeurs de viscosité mesurées expérimentalement. Nous superposons les courbes expérimentales et modèles pour le PCP comme on peut le voir sur la figure 3.60 a) et pour le PNS sur la figure 3.60 b).

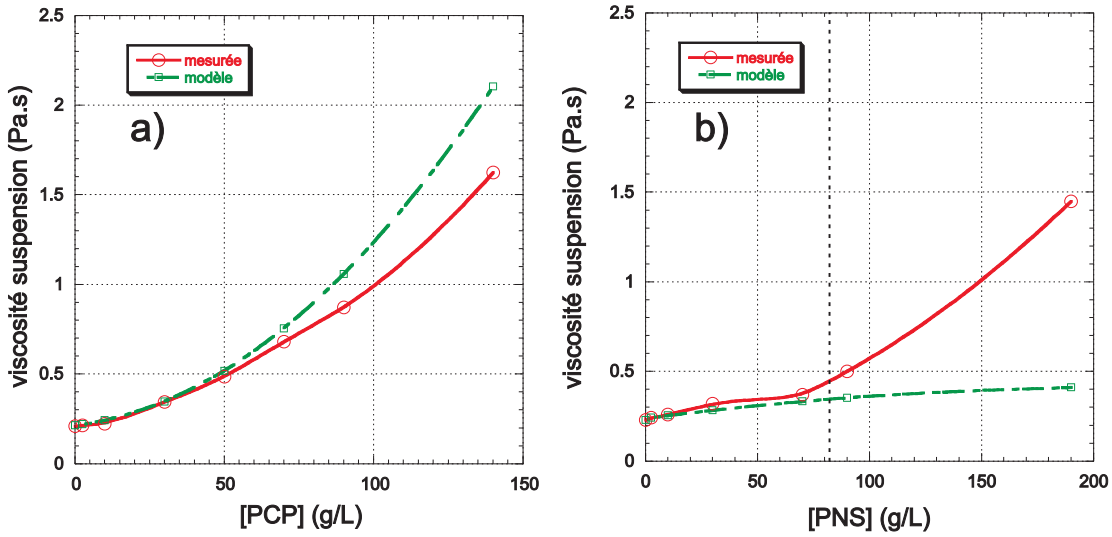


FIG. 3.60 – Evolution de la viscosité expérimentale et modèle (déterminée à partir de la viscosité du liquide interstitiel) d'une suspension de particules de gypse broyées de 75 $\mu m$ à 52% en volume en fonction de la concentration libre en PCP (figure a) ) et en PNS (figure b) ).

Dans le cas du PCP, la modélisation de la viscosité de la suspension de particules non-broyée à partir de la viscosité du liquide suspendant témoigne bien de la hausse de viscosité observée expérimentalement. Nous remarquons une divergence légère de la viscosité pour les plus fortes concentrations en PCP. Dans le cas du PNS, bien que le modèle soit satisfaisant pour les concentrations inférieures à 70 $g/L$ nous observons une divergence marquée du modèle pour les plus fortes concentrations. La viscosité du liquide interstitiel ne suffit pas à expliquer l'augmentation plus prononcée mesurée pour les plus fortes concentrations. Un autre phénomène est à prendre en compte pour interpréter cette forte hausse de viscosité. Le domaine de viscosité pour lequel intervient cette transition est proche de celui où le PNS change de phase, passant de la phase diluée à la phase semi-diluée vers 80 $g/L$. Nous pouvons penser à un pontage interparticulaire rendu possible par le nouvel état du PNS. Le polymère formerait un gel suffisamment rigide pour résister au cisaillement imposé qui créerait des liens à partir de la couche de polymère adsorbé.

## 3.5 Perte d'efficacité du fluidifiant

Nous avons mis en exergue l'action du fluidifiant sur une suspension soumise à différents type de sollicitations. Cependant l'action du fluidifiant peut être perturbée dans une suspensions plâtrière. En fonction des conditions fixées par le process ou des types de plâtre le fluidifiant peut perdre son potentiel de dispersant. D'après [Flatt and Houst, 2001] dans les suspensions cimentaires une première partie du fluidifiant peut être consommée par précipitation ou micellisation. Il y a formation d'une phase minérale organique appelée "OMP" (Organo Minéral Phase). Une seconde partie peut être adsorbée à la surface des particules et contribue à la dispersion des agrégats. Une troisième partie n'est ni adsorbée ni consommée et reste soluble dans la phase aqueuse. Dans une suspension plâtrière nous pouvons retrouver ces trois espèces de consommation du fluidifiant. Pour des dosages équivalents, un plâtre peut avoir un taux de recouvrement plus faible que certains autres et donc une ouvrabilité inférieure, c'est pourquoi un surplus de fluidifiant est ajouté pour s'assurer de la saturation. Le but de cette section est de comprendre les origines de cette consommation de fluidifiant (présence d'impuretés ou de cations multivalents) avant adsorption et une fois adsorbé expliquer sa perte d'efficacité (température élevée ou rhéoépaississement aux fortes fractions volumique).

### 3.5.1 Précipitation

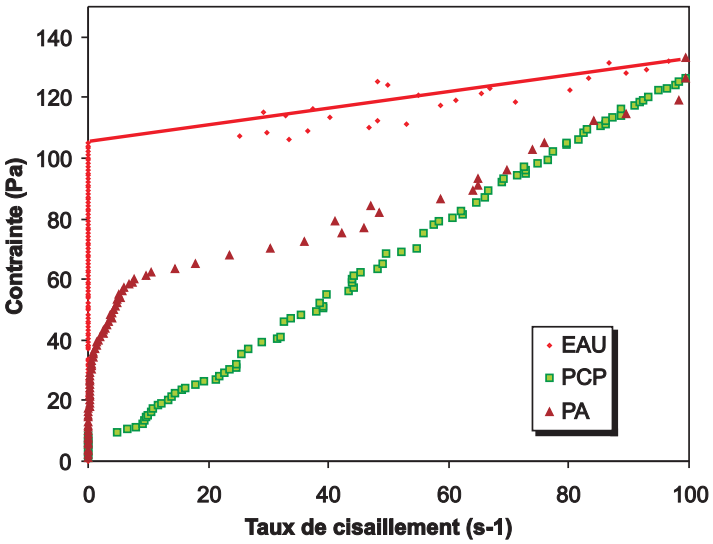


FIG. 3.61 – Rampe de contrainte de 0 à 400 $Pa$ sur une suspension de gypse à 31% non adjuvantée, adjuvantée au PCP ou au Polyacrylate 10000 $g/mol$ à 0.5%.

Nous avons mis en évidence la précipitation du polymère avec certains cations multivalents. Le polyacrylate, qui est un dispersant très efficace du dioxyde de titane $TiO_2$ ou de la calcite $CaCO_3$, peut précipiter dans une suspension de particules de $TiO_2$ pour des fortes concentrations en cations divalents ou trivalents ($Ca^{2+} ou Al^{3+}$) [Persello et al., 1997]. Pour un rapport $Ca/COO^-$ = moles de calcium/moles de fonctions $COO^-$= 0.25 pour $Ca^{2+}$ et $Al/COO^-$ = 0.16 pour $Fe^{3+}$, c'est à dire lorsque la moitié des fonctions carboxyliques sont complexées, une inhibition totale du dispersant est observé. Donc, dans une suspension de gypse et de plâtre où la concentration en Ca est spécialement élevée (11 $mmol/L$ pour le gypse et 57 $mmol/L$ pour le plâtre) et où l'on atteint des rapports $Ca/COO^- > 4$ le polyacrylate 10000 $g/mol$ ne devrait posséder qu'une faible propriété dispersante. En effet, la suspension adjuvantée au polyacrylate possède une contrainte seuil 6 fois plus grande que celle adjuvantée au PCP (cf. figure 3.61).

Comme nous l'avons analysé dans le chapitre le PNS et le PCP restent solubles dans le liquide suspendant des suspensions de gypse ou de plâtre. Donc, la rhéologie confirme le résultat trouvé dans le chapitre 3.5.1 selon lequel les fluidifiants utilisés dans les suspensions plâtrières ne précipitent pas.

### 3.5.2 Affinité de surface avec des impuretés

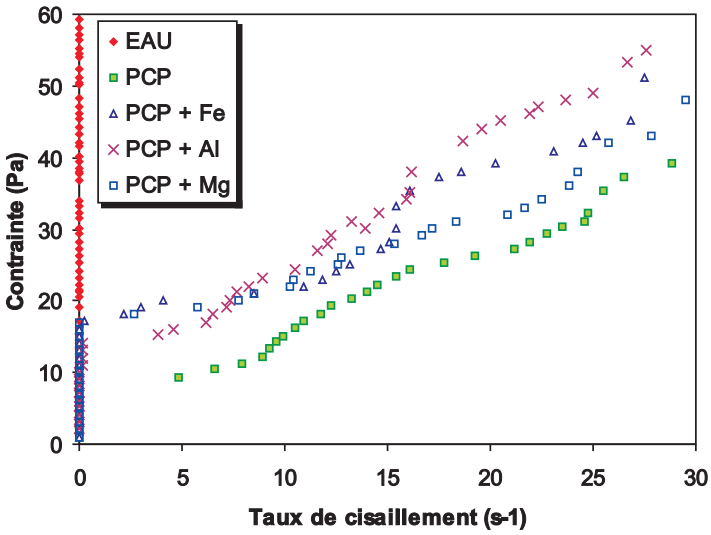


FIG. 3.62 – Rampe de contrainte de 0 à 400 $Pa$ sur une suspension de gypse à 31% non adjuvantée, adjuvantée au PCP ou au PCP + multivalents ($Fe^{3+}$, $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$) à 0.5%.

Nous avons démontré que le PCP s'adsorbe par l'intermédiaire des fonctions carboxylates

qui complexent à la surface du gypse par échange de ligand. Si l'on complexe ce polymère avec des multivalents du type $Fe^{3+}$, $Al^{3+}$ ou $Mg^2$ dans des solutions de telles que $Cation/COO^-$ = moles de cations/moles de fonctions $COO^-$= 3 avant leur ajout dans la suspension, on se rend compte que la contrainte seuil de la suspension a augmenté par rapport à la contrainte seuil de la suspension adjuvantée simplement au PCP (cf. figure 3.62).

| Type d'ajuvantation | Contrainte seuil |
|---|---|
| non adjuvanté | 110 |
| adjuvanté au PCP | 9 |
| adjuvanté au PCP + $Fe^{3+}$ | 17 |
| adjuvanté au PCP + $Al^{3+}$ | 14 |
| adjuvanté au PCP + $Mg^{2+}$ | 17 |

On peut supposer que l'adsorption par voie électrostatique du PCP par l'intermédiare de ces ions est moins efficace. C'est la raison pour laquelle on obtient des valeurs de contraintes seuil plus élevées. L'affinité d'un polymère complexé ou non pour une surface gypse est un paramètre primordial lors de l'adsorption.

### 3.5.3 Effet de la température

De nombreuses dispersions stabilisées d'un point de vue stérique peuvent floculer si l'on diminue simplement la qualité du solvant de la dispersion. C'est le cas dans certains systèmes lorsque l'on modifie la température ou la pression. Des travaux témoignent de la floculation de particules de latex stabilisées à l'aide de chaînes polyoxyéthylène dans une solution à forte force ionique. Précisons qu'une suspension de ces mêmes particules dans une solution d'eau pure sont stables a 100 $°C$ [Napper, 1983]. Feijin [Feigin et al., 1980] en réalisant des mesures de turbidité a mis en évidence la floculation de ces particules plongées dans une solution de $MgSO_4$ à 0.39 $mol/L$ par la rupture de pente de la turbidité à 316 $K$ soit 43 $°C$. Comme l'ont montré Napper et Hunter [Napper and Hunter, 1975], les mesures rhéologiques peuvent être utilisées pour prouver cette floculation. La floculation de particules de latex stabilisées par des chaînes de polyoxyéthylène dans une solution de $K_2SO_4$ à 0.45 $mol/L$ est accompagnée d'une forte croissance de la contrainte seuil. Cowell et Vincent [Cowell and Vincent, 1982] à partir de mesures de viscosité à faibles taux de cisaillement ont déterminé l'existence d'un phénomène de coagulation de particules de latex dans une solution de $MgSO_4$ à 0.26 $mol/L$ stabilisées par des chaînes polyoxyéthylène de masse moléculaire 1500 $g/mol$. La température de floculation

d'une telle suspension correspond au minimum de viscosité observé. Elle est égale à 323 $K$ soit 51 $°C$. Au delà de cette température la viscosité subit une très forte augmentation. Ainsi l'addition d'un électrolyte à forte concentration réduit ainsi la puissance du solvant sur les chaînes de polymères adsorbées.

Pour le PCP nous observons le même phénomène. Nous avons établi que le PCP précipite en solution lorsqu'il est entièrement complexé par du calcium à partir de 45 $°C$ (cf. figure 3.63a) ) [Napper, 1983].

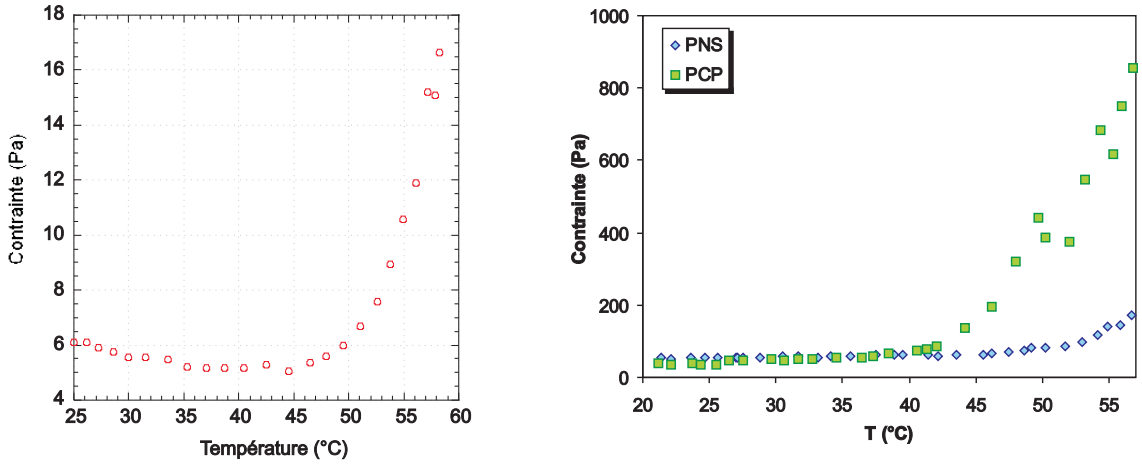


FIG. 3.63 – a) Evolution de la contrainte d'une solution de PCP en fonction de la température. La solution en PCP est à 1% en masse ou la concentration en calcium est imposée par le gypse. Le taux de cisaillement est imposé et égal à 20 $s^{-1}$. b) Comparaison de l'évolution de la contrainte d'une suspension de gypse adjuvantée au PCP ou au PNS en fonction de la température. Le taux de cisaillement est imposé et égal à 20 $s^{-1}$.

De la même manière, le PCP adsorbé à la surface des particules de gypse va perdre sa portée stérique à partir de 45°$C$. La figure 3.63 b) montre bien l'augmentation de la contrainte et donc de la viscosité de la suspension adjuvantée au PCP comparée à celle adjuvantée au PNS. Cette évolution de la contrainte est comparable aux mesures réalisées par Cowell et al [Cowell and Vincent, 1982]. A 45°$C$ les chaînes POE se replient sur elles mêmes. En effet, l'interaction polymère/solvant (il s'agit du paramètre de Flory) diminue jusqu'à ce que l'eau devienne un mauvais solvant. L'épaisseur de la couche de polymère chute, la répulsion stérique décroît (cf. figure 3.64). En bon solvant la couche de polymère était répulsive, en mauvais solvant elle devient adhésive, provoquant un contact irréversible entre particules. Ce phénomène de floculation explique l'augmentation brutale de la contrainte.

Changer la température de quelques degrés est une condition suffisante pour transformer

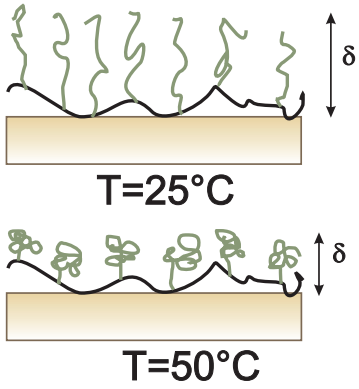


FIG. 3.64 – Schéma de la conformation du PCP adsorbé à la surface d'une particule de gypse en fonction de la température à T=25°C et à T=50°C.

une suspension de gypse stable en un agglomérat de particules coagulées. Dans la mesure où la température d'un mixeur de pâte de plâtre est voisine de 40°C il est nécessaire d'y porter attention.

## 3.6 Diffusion du fluidifiant

Lorsque l'on ajoute le fluidifiant dans la pâte de gypse celui-ci met un certain temps à agir sur les propriétés mécaniques de la pâte. Ce temps d'action est intimement lié au temps de transport du fluidifiant dans le liquide interstitiel à travers les particules constituant la suspension puis de l'adsorption du polymère à la surface des particules. Ce temps d'action que l'on peut appeler temps d'adsorption représente un intérêt industriel majeur dans la mesure où pour atteindre un effet maximal de l'additif il faudra attendre ce temps de référence.

Le transport du fluidifiant dans la suspension peut être gouverné par deux phénomènes, la diffusion et la convection. Si le transport du fluidifiant est gouvernée par la diffusion alors son temps de diffusion est régit par le coefficient de diffusion D :

$$t_{diffusion} = \frac{g^2}{2D} \tag{3.58}$$

avec g, le gap entre l'ailette et la cylindre extérieur, et D défini comme suit :

$$D = \frac{kT}{6\pi\mu R_G} \tag{3.59}$$

avec $kT$ l'énergie thermique, $\mu$ la viscosité de l'eau, $R_G$ le rayon de gyration du polymère.

Si le transport est piloté par les phénomènes de convection alors le coefficient de diffusion

est :

$$t_{convection} = \frac{g^2}{2D} \tag{3.60}$$

avec D défini comme suit :

$$D = \dot{\gamma} a^2 \tag{3.61}$$

avec $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement soumis aux particules de rayon $a$. On prend $D = \dot{\gamma} a^2$ avec $a$ le rayon des particules plutôt que celui des polymères car on peut supposer que les micro-convections provoquées par le mouvement des particules entraîne le polymère. Pour quantifier le temps associé à ces deux phénomènes nous réalisons un application numérique pour des conditions proches d'un système industriel. Nous prenons la fraction volumique en particules de taille 1 $\mu m$ égale à 35%, la fraction volumique en polymère égale à $0.6.10^{-3}\%$ , dont le rayon de gyration est égal à 5 $nm$. Nous supposons que la répartition des particules et du fluidifiant est homogène et isotrope. A partir de ces données nous calculons les temps pour chaque phénomène qui sont reportés dans le tableau suivant.

| taux de cisaillement (s-1) | t convection (s) | t diffusion (s) |
|---|---|---|
| 1000 | 0.001 | 0.012 |
| 100 | 0.010 | |
| 75 | 0.013 | |
| 50 | 0.020 | |
| 20 | 0.050 | |

Dans ces conditions les temps de convection et de diffusion sont du même ordre de grandeur. Nous mettons donc en oeuvre un dispositif expérimental afin de déterminer le phénomène qui pilote le temps d'adsorption du fluidifiant.

### 3.6.1 Protocole expérimental

Le dispositif expérimental s'appuie sur une géométrie de Vane (cf. figure 3.68). Sur la paroi du cylindre externe nous avons fixé un tuyau plastique de diamètre 0.5 $mm$ qui nous permet d'injecter le fluidifiant par l'intermédiaire d'une seringue. Le tube bouché à l'autre extrémité est percé de trous par lesquels le fluidifiant est injecté. Nous travaillons sur une suspension de particules broyées de 1 $\mu m$ à 30% en masse. Une fois que les 0.5 $mL$ de fluidifiant sont injectés dans la suspension, la concentration en fluidifiant en masse par rapport au gypse est de 0.15%.

Notre protocole expérimental se décline en trois étapes :

- un pré-cisaillement à 10 $s^{-1}$ pendant 30 secondes.
- une relaxation pendant 10 secondes.

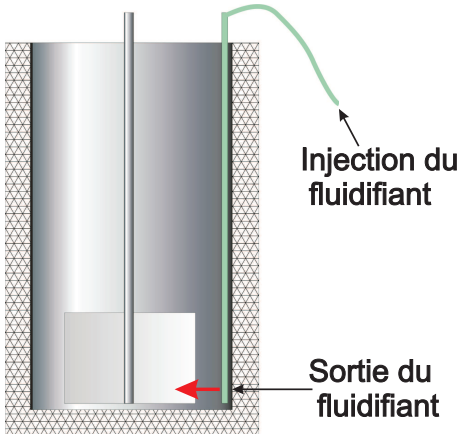


FIG. 3.65 – Mode d'injection du fluidifiant dans la géométrie de Vane. L'expulsion du fluidifiant dans la pâte de gypse se fait par l'intermédiaire d'un seul trou.

– un cisaillement constant pendant 200 secondes, au bout des 5 premières secondes nous injectons le fluidifiant.

### 3.6.2 Résultats

La figure 3.66 représente l'évolution de la contrainte et du rapport $\eta$ à taux de cisaillement fixé, 20, 50 et 75 $s^{-1}$ au cours de la troisième étape du protocole expérimental. Le temps initial de la courbe de contrainte correspond à la fin de l'injection du fluidifiant ou de l'eau dans la pâte. On défini $\eta$ comme suit :

$$\eta = \frac{\tau_{eauadjuvantee}}{\tau_{eaunonadjuvantee}} \tag{3.62}$$

L'expérience réalisée avec de l'eau non-adjuvantée constitue donc un blanc qui permet par le biais du calcul du rapport $\eta$ de s'affranchir de l'ensemble des phénomènes rhéologiques non liés à l'effet fluidifiant. La figure 3.67 schématise l'évolution du taux de cisaillement au cours de l'homogénéisation en fonction de l'abscisse $R$ du front de la suspension homogénéisée. Les courbes $\eta - temps$ passent par un minimum. On défini le temps d'action ou temps d'adsorption comme le temps pour lequel la valeur minimale de $\eta$ est atteinte. Ces mesures confirment le faible effet du fluidifiant sur une suspension de particules de gypse broyées sous écoulement. Nous remarquons que le fluide s'homogénéise plus rapidement avec du PNS car la contrainte se stabilise plus rapidement.

Les mesures de temps d'actions pour les différentes configurations sont reportées sur la figure 3.68. Nous constatons que le PNS agit plus vite que le PCP. Il est en moyenne deux fois plus rapide. Par ailleurs, l'augmentation du taux de cisaillement accélère la diffusion par convection

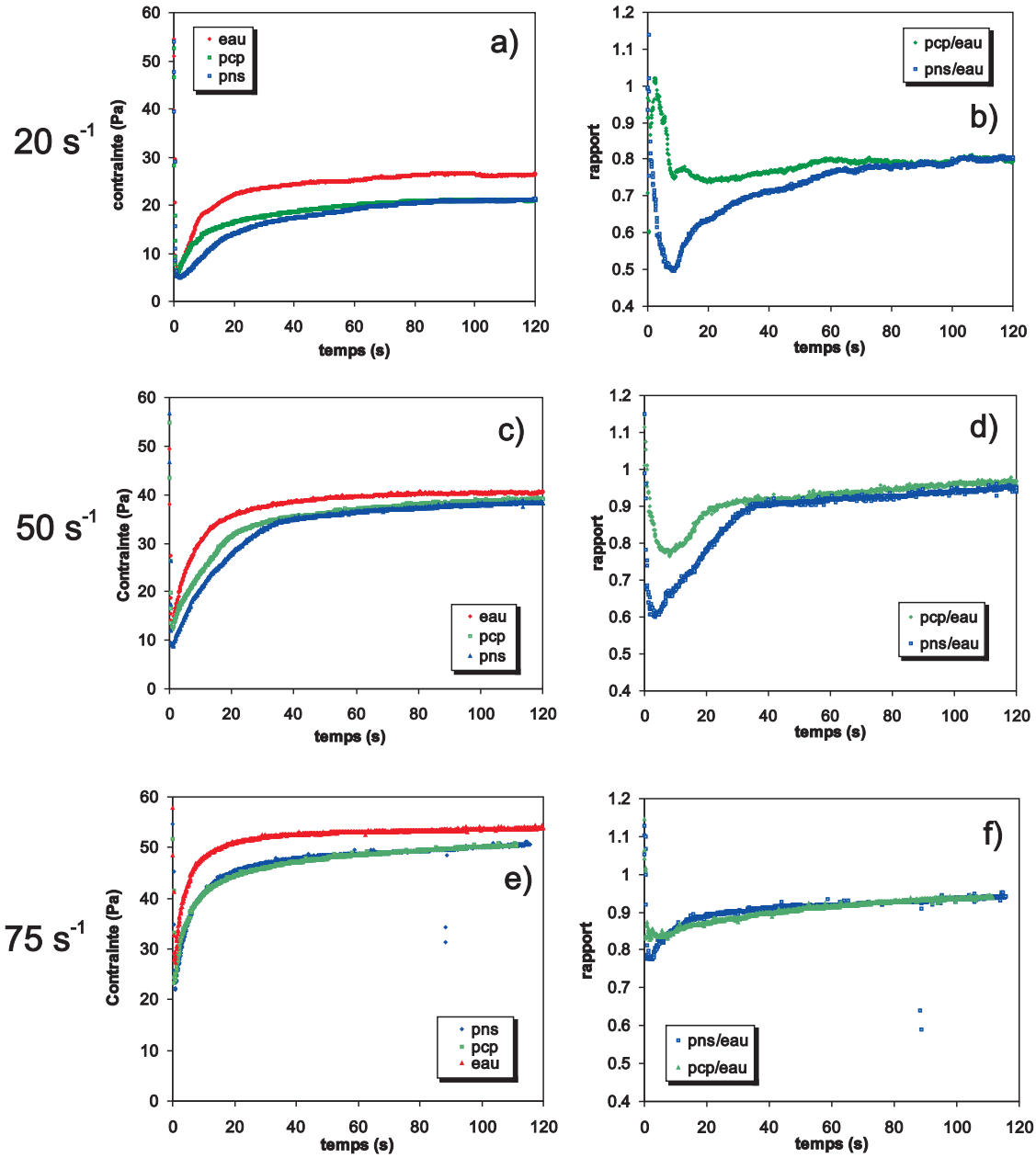


FIG. 3.66 – Evolution de la contrainte et du rapport $\eta$ à taux de cisaillement fixé, 20, 50 et 75 $s^{-1}$, d'une suspension de gypse de 1 $\mu m$. Le fluidifiant ou l'eau est totalement injecté à t=0 secondes.

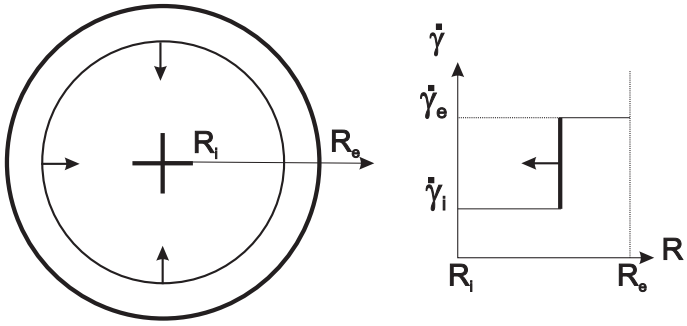


FIG. 3.67 – Schématisation du taux de cisaillement au cours de l'homogénéisation.

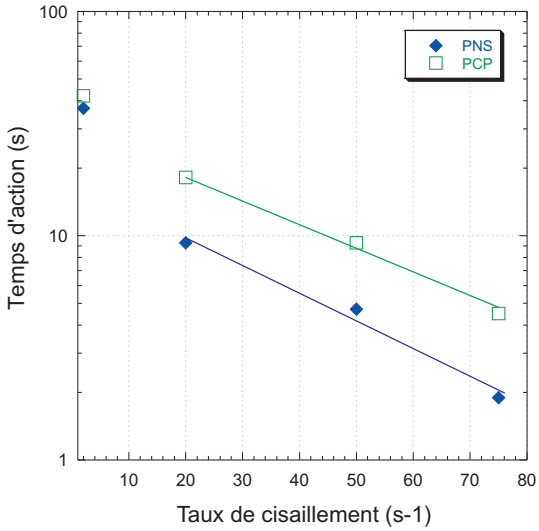


FIG. 3.68 – Temps d'adsorption du PNS et du PCP mesuré pour différents taux de cisaillement, 2, 20, 50 et 75 $s^{-1}$.

et donc diminue le temps d'action.

### 3.6.3 Influence de la méthode de pulvérisation du polymère

Nous nous interrogeons sur la valeur de ces résultats dans la mesure où ils pourraient être dépendants de la méthode de pulvérisation du fluidifiant. C'est pourquoi nous réalisons le même protocole expérimental en changeant la méthode de pulvérisation du polymère. Nous injectons le fluidifiant sur toute la hauteur de la suspension en réalisant 6 trous disposés sur la hauteur de la suspension (cf. figure 3.69a)).

Les résultats illustrés sur la figure 3.69b) montrent que la méthode d'injection joue un rôle secondaire sur le temps d'adsorption. La technique à 6 trous diminue légèrement le temps

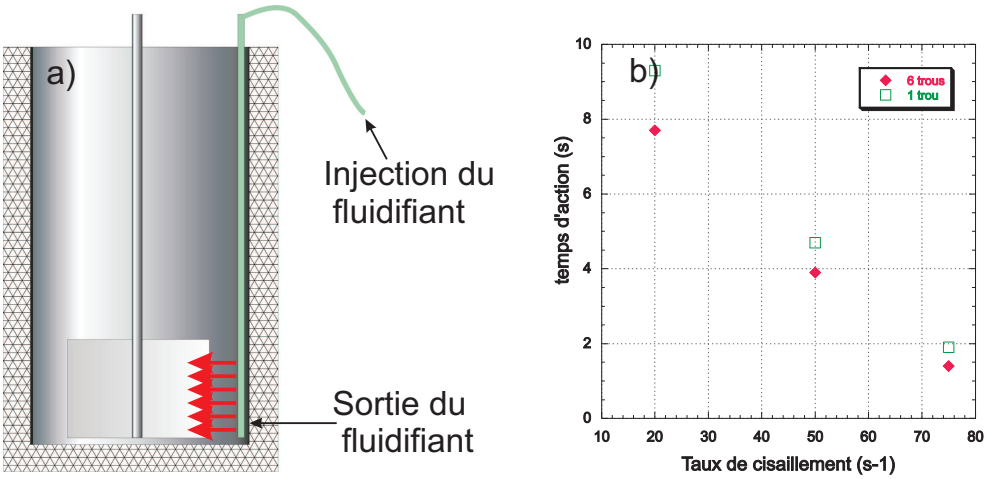


FIG. 3.69 – Figure a) :Mode d'injection du fluidifiant dans la géométrie de Vane. L'expulsion du fluidifiant dans la pâte de gypse se fait par l'intermédiaire d'un seul trou. Figure b) : Temps d'adsorption du PNS selon deux méthodes d'injection, mesuré pour différents taux de cisaillement, 20, 50 et 75 $s^{-1}$.

d'action du fluidifiant.

### 3.6.4 Cinétique de fluidification sur plâtre

Notre but, ici, est d'évaluer la cinétique d'adsorption du fluidifiant lors du process industriel. Dans une unité de production de pâte de plâtre les particules de plâtres et l'eau adjuvantée est malaxée pendant 4 secondes à quelques 100 $s^{-1}$. Puis la pâte est envoyée sur le carton crème, elle subit alors un cisaillement de quelques $s^{-1}$. Nous réalisons un protocole expérimental qui s'inspire des précédents tout en étant plus proche de la réalité industrielle pour déterminer le temps d'adsorption du fluidifiant.

Notre protocole se déroule en quatre temps :

- a t=0 secondes, on ajoute l'eau adjuvantée avec du retardant sur les particules de plâtre de Lübbenaü placée au fond de la géométrie de Vane. La pâte ainsi faite à un $E/P = 0.66$ soit une fraction volumique de 46% en masse.
- on pré-cisaille à 20 $s^{-1}$ la pâte pendant 10 secondes.
- on cisaille à 100 $s^{-1}$ pendant 34 secondes, on injecte le fluidifiant au bout de 30 secondes. Le fluidifiant est à 0.15% en masse une fois injecté, dans la suspension. Le temps de 4 secondes passé à 100 $s^{-1}$, une fois le fluidifiant injecté représente approximativement le

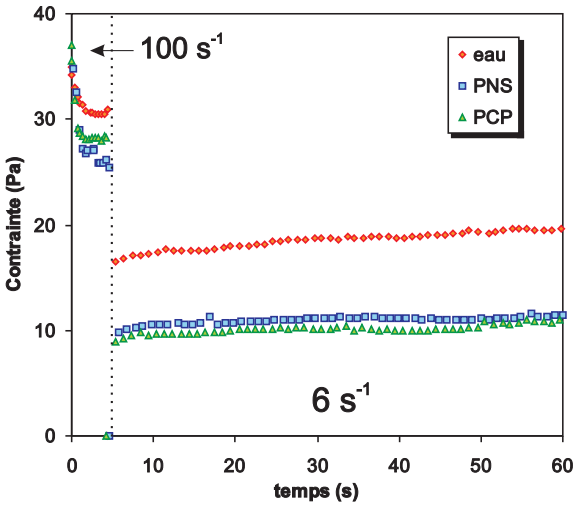


FIG. 3.70 – Evolution de la contrainte d'une pâte de plâtre de Lübbenaü à $E/P = 0.66$ soumise à un cisaillement de 100 $s^{-1}$ pendant 4 secondes et un cisaillement de 6 $s^{-1}$ (soit 1 tour/seconde) pendant 100 secondes.

séjour de la pâte dans le mixeur.

– on cisaille à 6 $s^{-1}$ (soit 1 tour/seconde) pendant 100 secondes. Cette étape simule l'écoulement de la pâte de plâtre sur le carton.

On note qu'au début du cisaillement dans la deuxième phase le fluidifiant a déjà agi vu que les valeurs de contrainte sont stables. Nous montrons ainsi que, dans les conditions opératoires similaires à celles du système industriel, le temps d'adsorption dans le système industriel est inférieur à 4 secondes. Lorsque la pâte arrive sur le carton elle a atteint son potentiel de fluidification maximal.

## 3.7 Rhéoépaississement

L'appareil utilisé lors de ces expériences est le rhéomètre industriel RS-150 de la marque Rheostress. Les essais sont réalisés en géométrie plan-plan de diamètre 35 $mm$. Nous fixons l'entrefer à 200 $\mu m$. Les pâtes sont pré-cisaillées durant 10 secondes puis nous laissons la pâte au repos pendant 5 secondes. Nous effectuons ensuite une rampe de paliers de contrainte de 0 à 1000 $Pa$ en 3 minutes, en mesurant 50 points de façon linéaire. Le système n'est jamais à l'équilibre. La suspension de gypse sur laquelle nous travaillons est composée de particules dont la distribution de taille est centrée sur 1 $\mu m$ et nous analysons le comportement rhéologique

de ces pâtes pour des fractions volumiques croissantes, 48%, 48.5%, 49%, 50% et 51%.

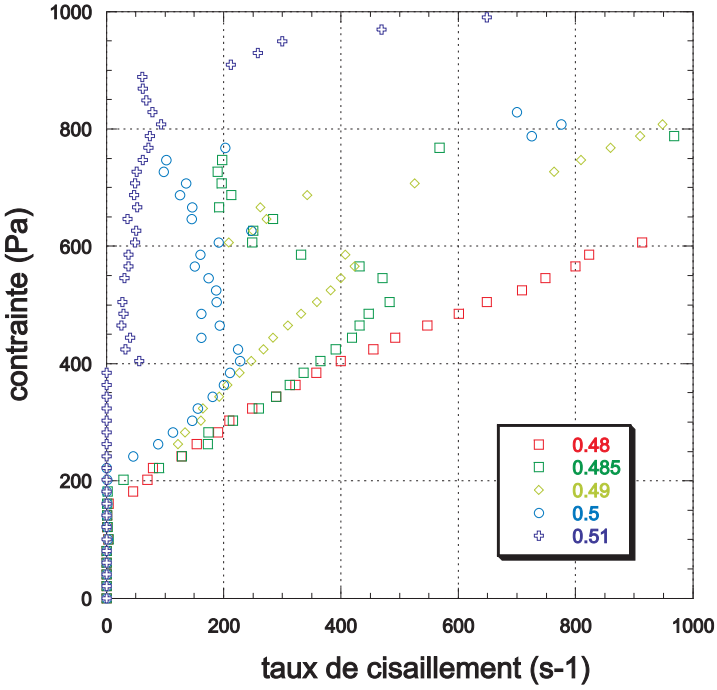


FIG. 3.71 – Rampe de contrainte appliquée à une suspension de particules de gypse broyées de 1 $\mu m$ non adjuvantée à différentes fractions volumiques.

La figure 3.71 représente l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement des pâtes de gypse broyées pour ces fractions volumiques. L'écoulement de la pâte à 48% ne témoigne d'aucun phénomène original. On remarque une contrainte seuil non négligeable ($\tau_y = 180\ Pa$). Dès 48.5% la pâte se comporte différemment dans le sens où le taux de cisaillement à partir d'une valeur critique diminue alors que la contrainte augmente. En d'autres termes à partir d'un certain taux de cisaillement la viscosité de la pâte augmente, sa valeur quadruple passant de 1 à 4 $Pa.s$. Ce phénomène est appelé rhéoépaississement. Il peut s'expliquer par la naissance de friction solide entre particules qui entraîne la formation d'agrégats résistants au cisaillement et qui peuvent occuper toute la cellule. Lorsqu'on applique à la pâte une contrainte supérieure à la contrainte seuil la pâte s'écoule. Lors de cet écoulement les particules se désagrège partiellement provoquant une baisse de la viscosité. On est dans le régime rhéofluidifiant. Nous passons dans un autre régime lorsque l'écoulement se fait à un taux de cisaillement supérieur au taux de cisaillement critique $\gamma_c$. Les forces hydrodynamiques pilotent le système abaissant la distance interparticulaire, favorisant l'agrégation interparticulaire ou provoquant une friction solide entre particules, ce qui s'accompagne d'une augmentation de la vis-

cosité. Lombois [Lombois et al., 2005] qui a travaillé sur des pâtes de silice et mis en évidence ce régime qualifie cet état d'état de "bloqué" ou de "gêné" ("jammed") contrastant avec le régime précédant, appelé liquide. Lootens [Lootens et al., 2003] a montré que lors du régime de transition il existe une correspondance entre les efforts tangentiels et les efforts normaux. Le saut de contrainte est donc associé lors de la transition de blocage à un saut de la force normale qui pourrait s'expliquer par la formation de chaînes de contacts directs. La formation de ces chaînes transitoires ou permanentes devrait conduire à des efforts normaux positifs sur les parois de la géométrie. L'existence de ces chaînes de forces a été établie dans les milieux granulaire secs sous contrainte de compression au repos [Liu et al., 1995, Radjai et al., 1996] ou sous cisaillement à l'aide de particules biréfringentes [Howell and Behringer, 1999, Hartley and Behringer, 2003].

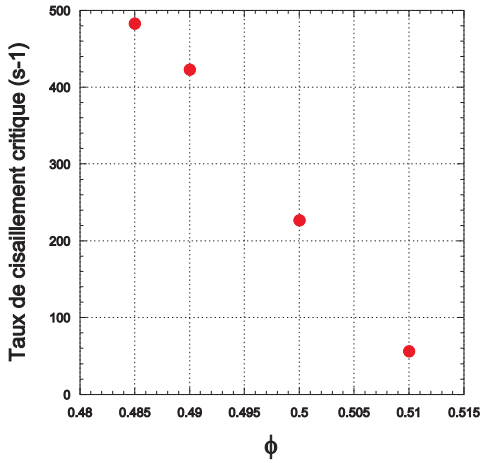


FIG. 3.72 – Cisaillement critique de rhéoépaississement en fonction de la fraction volumique de suspension de particules de gypse de 1 $\mu m$.

Nous avons tracé l'évolution de $\gamma_c$ en fonction de la fraction volumique sur la figure 3.72. Nous en déduisons que le phénomène de rhéoépaississement est toujours présent et le taux de cisaillement critique est d'autant plus faible que la fraction volumique est importante ce qui est confirmé par les travaux de Lombois [Lombois et al., 2005].

Nous avons effectué les mêmes expériences sur des suspensions adjuvantées au PCP à 0.08% (masse de polymère sec/masse de gypse). La figure 3.73 expose ces résultats pour différentes fractions volumiques 48%, 48.5%, 50% et 54%. La fraction volumique correspondant au phénomène de rhéoépaississement reste la même mais nous constatons que l'ajout de PCP bien qu'annulant en partie la contrainte seuil, accentue le phénomène de blocage dans la mesure où cette transition intervient à des taux de cisaillement critiques bien plus faibles, à 48.5% avec

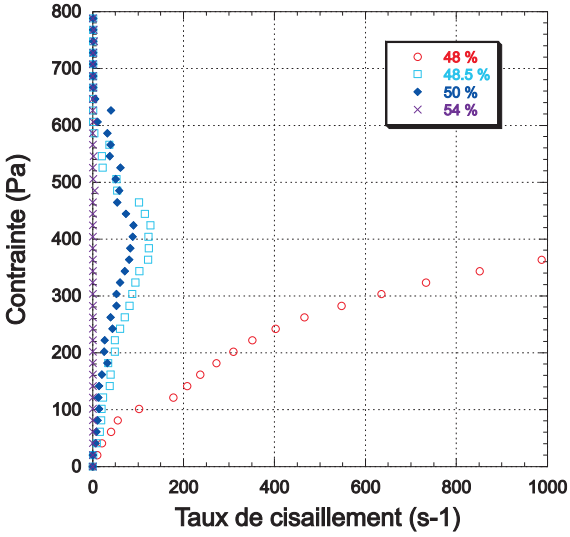


FIG. 3.73 – Rampe de contrainte appliquée à une suspension de particules de gypse broyées de 1 $\mu m$ adjuvantée au PCP 0.08% (masse de polymère sec/masse de gypse).

PCP $\gamma_c = 120\ s^{-1}$ et sans PCP $\gamma_c = 400\ s^{-1}$. A 54% nous observons pas d'écoulement dans la gamme de contrainte utilisée. Nous aurions pu nous attendre à trouver un décalage des taux de cisaillement critiques vers de plus forts taux de cisaillement en supposant que l'adsorption du polymère retarde le régime piloté par la friction. Pourtant nous obtenons des taux critiques plus faibles. Le polymère adsorbé favorise donc cette transition. Une explication plausible à ce phénomène pourrait être l'enchevêtrement des chaînes polyoxyéthylènes sous écoulement aidant la structure à se bloquer. Rappelons que la modélisation de $G'_\infty$ a permis de rendre compte de la compression du polymère adsorbé aux fortes fractions volumiques. L'hypothèse d'un enchevêtrement paraît donc plausible.

La figure 3.74 exprime l'évolution de la viscosité de la pâte à 48,5% en fraction volumique avec et sans PCP. On remarque bien pour les deux types de suspensions la diminution de la viscosité dans un premier temps, c'est le régime rhéofluidifiant, puis dans un second temps l'augmentation brutale de viscosité, c'est le régime rhéoépaississant, enfin au delà d'une certaine contrainte la pâte s'écoule mais il s'agit en réalité d'une expulsion de la matière.

Par la suite nous avons travaillé sur une nouvelle suspension de particules de gypse broyées pour comparer l'effet des deux fluidifiants, le PCP et le PNS. Nous étudions une suspension de particules de gypse broyées de 3 $\mu m$ dont la fraction volumique est égale à 44% (c'est à dire à E/G=0.53) adjuvantée (PNS et PCP à 0.08%) et non adjuvantées. La suspension non adjuvantée possède une forte contrainte seuil comme le prouve la figure 3.75. Comme on le

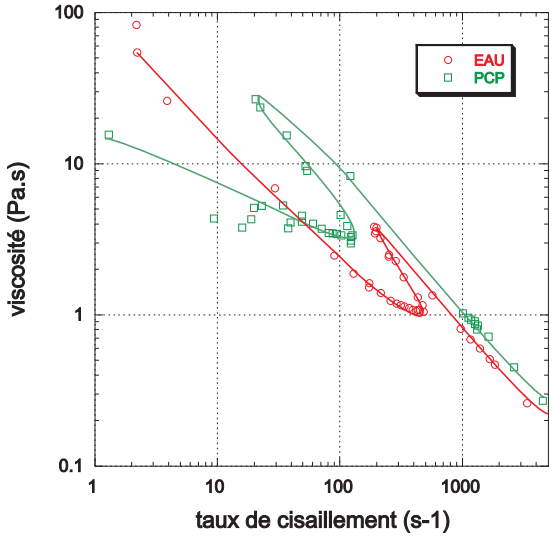


FIG. 3.74 – Evolution de la viscosité d'une suspension de particules de gypse broyées de 1 $\mu m$ à 48.5% non-adjuvantée et adjuvantée au PCP 0.08% (masse de polymère sec/masse de gypse).

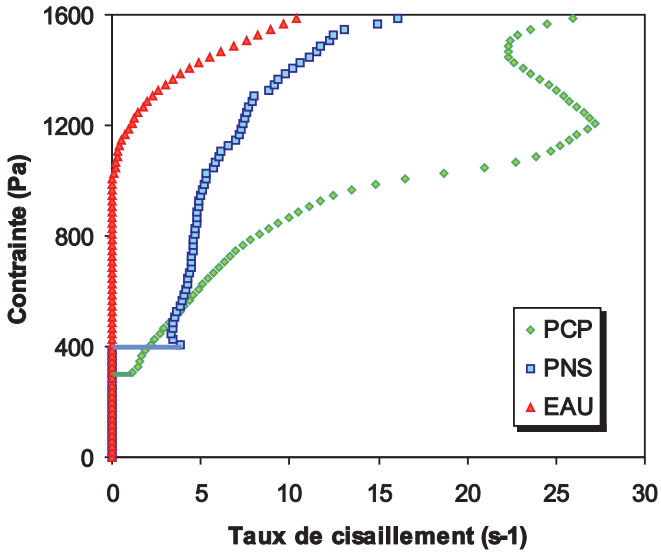


FIG. 3.75 – Rampe de contrainte appliquée à une suspension de particules de gypse broyées de 3 $\mu m$ à 44% non adjuvantée et à une suspension de gypse adjuvantée au PCP et au PNS à 0.08% (masse de polymère sec/masse de gypse).

sait, l'ajout de PNS ou de PCP abaisse nettement la valeur de la contrainte seuil. Pourtant l'adsorption du PCP, lors de l'écoulement, provoque un rhéoépaississement de la pâte vers 1100 $Pa$. Néanmoins, pour les concentrations intermédiaires l'effet du fluidifiant persiste puisque la contrainte reste inférieure à celle de la suspension non adjuvantée pour les tailles de particules plus faibles. A 3 $\mu m$ on observe une transition à 44% donc l'effet est plus net pour des particules de 3 $\mu m$ que de 1 $\mu m$ ce qui est normal car les forces hydro sont proportionnelles à $\dot{\gamma}a^2$.

## 3.8 Mesures de Pression Osmotique

Nous avons utilisé la technique de compression osmotique pour rendre compte de l'état d'agrégation de la suspension en fonction de la pression exercée sur cette dernière. Les mesures en rhéologie nous ont apporté des informations sur le cisaillement des particules et sur les forces entre particules. Ces mesures en compression nous informent sur l'état d'organisation des particules. Lorsque les particules sont au contact l'état d'agrégation est caractérisé par la fraction volumique qui fait diverger la pression osmotique. Lorsque une pression est appliquée à une suspension le système évolue de façon irréversible en créant et en détruisant des liaisons entre particules.

La suspension de gypse composée de particules de 2 $\mu m$ est placée dans un sac de dialyse immergé dans une solution de polyoxyéthylène de même pH et de même force ionique que la solution de la suspension. L'équilibre des échanges chimiques et de l'eau est atteint au bout d'une semaine.

Nous avons étudié trois types de suspensions : une suspension de gypse non adjuvantée, une adjuvantée au PNS à 0.5% et une autre adjuvantée au PCP à 0.5%. Les résultats sont représentés sur la figure 3.76. Nous exposons les résultats sous la forme d'une courbe $\pi = f(\phi)$ où $\pi$ est la pression osmotique et $\phi$ la fraction volumique des particules. Pour comprendre leur état d'agrégation nous avons comparé ces courbes aux prédictions différents modèles.

Le modèle de Carnahan-Starling [Carnahan and Starling, 1969] prend en compte des interactions de type "sphères dures" et est défini par :

$$\frac{\pi}{\rho_p kT} = \frac{1 + \phi_{eff} + \phi_{eff}^2 - \phi_{eff}^3}{1 - \phi_{eff}}^3 \tag{3.63}$$

si on prend en compte comme fraction volumique la fraction volumique définie par la relation : $\phi^{eff} = \phi(a + \kappa^{-1})^3/a^3$ où $a$ est le rayon des particules et $\kappa^{-1}$ l'épaisseur de la couche de Debye. Dans notre cas nous pouvons négliger $\kappa^{-1}$ devant $a$. La suspension peut être comparée à un liquide de sphères dures. On voit sur la figure 3.76 que ce modèle prédit une pression beaucoup trop faible par rapports aux résultats expérimentaux, par ailleurs il ne reproduit par les différents régimes observés.

Un modèle théorique a été présenté par Botet et Cabane [Cabane and Botet, 2004] sur la compression d'un sédiment colloïdal soumis à une pression mécanique isotrope. Le système initial étudié est formé de particules agrégées dispersées dans un fluide. Les forces interparti-

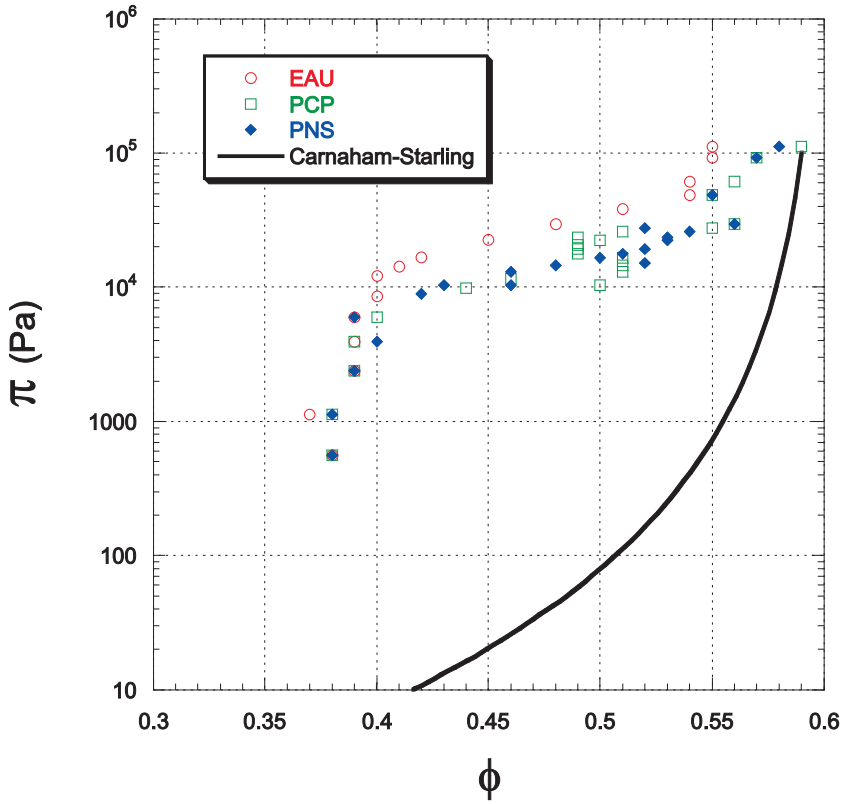


FIG. 3.76 – Evolution de la pression osmotique d'une suspension de gypse de $2\mu m$ adjuvanté au PNS et PCP à 0,5% ou non adjuvanté en fonction de la fraction volumique $\phi$. La pression est appliquée par l'intermédiaire d'une solution de PolyEthylèneGlycol. La pression donnée par l'equation 3.63 est représentée en trait plein.

culaires sont modélisées pour des ressorts qui peuvent casser au delà d'une certaine contrainte puis de se reformer. La simulation numérique de ce système met en évidence trois régimes, correspondant à un comportement fragile, un comportement élastique et un comportement plastique. Dans le régime élastique les liaisons sont fixes et la pression suit une loi de puissance en fonction de la fraction volumique avec un exposant numérique égal à 4.4. Dans ce régime le réseau résiste aux déformations imposées tant que les liaisons interparticulaires ne cassent pas. Dans le régime plastique, de nombreuses liaisons se cassent quand d'autres se reforment, la pression suit aussi une loi puissance mais avec un exposant numérique plus faible de 1.7. Donc dans le domaine élastique la pression s'écrit :

$$\pi \propto \phi^{4.4} \tag{3.64}$$

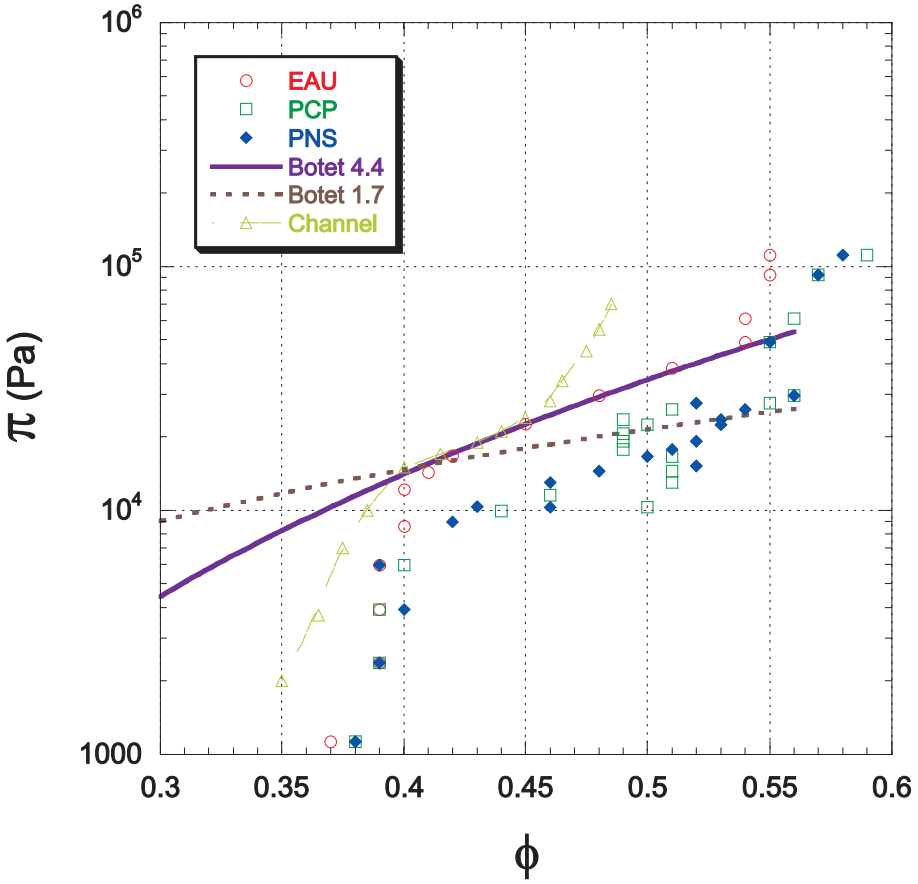


FIG. 3.77 – Evolution de la pression osmotique d'une suspension de gypse de $2\mu m$ adjuvantée au PNS et PCP à 0,5% ou non adjuvantée en fonction de la fraction volumique $\phi$. La pression est appliquée par l'intermédiaire d'une solution de PolyEthylèneGlycol. Le modèle de Botet (pente de 1.7 correspond au domaine plastique et la pente de 4.4 correspond au domaine élastique) a été appliqué à cette suspension. Les résultats expérimentaux de Channel ont été également reportés.

et dans de domaine plastique elle s'écrit :

$$\pi \propto \phi^{1.7} \tag{3.65}$$

Ces lois sont en accord avec les résultats trouvés dans la littérature. Des études de gel alumine ou de polystyrène le montrent [Chen and Russel, 1991, Wu and Morbidelli, 2001, Buscall et al., 1988].

Sur la figure 3.77 nous comparons les résultats expérimentaux avec les pentes prédites par Botet et nous remarquons que la pente du second domaine pour une suspension non adjuvantée correspondant bien à 4.4 pour des fractions volumiques comprises entre 0,4 et 0,5. Nous pourrions donc conclure que ce domaine est dans un régime élastique : la suspension de gypse se

déforme sans que les liaisons entre particules ne se cassent. Pourtant, contrairement aux simulations de Botet la suspension ne passe pas par un domaine plastique elle atteint directement le régime de compaction totale observé à 54%. De plus le régime élastique obtenu par simulation correspond à des fractions volumiques beaucoup plus faibles ($\phi < 0,14$). Nous distinguons un comportement plus complexe pour les suspensions adjuvantées. Le point commun commun entre les deux suspensions adjuvantées est un changement de pente de la pression pour une même fraction volumique que pour la suspension non adjuvantée. Les pressions nécessaires à la compaction de la pâte adjuvantée sont un peu plus faibles avec une pente similaire. Il faut aussi noter que le domaine élastique a été prédit par Botet pour des fractions volumiques bien plus faibles (de 4 à 13%) que celles mises en évidence par notre expérience. Il nous paraît plus plausible, malgré l'accord avec la pente 4,4, d'expliquer le comportement entre $\phi = 0,4$ et $\phi = 0,55$ par des cassures de liaisons entre particules qui sont simplement facilitées par la présence de l'adjuvant.

Une étude portant sur la contrainte seuil en compression de suspensions de particules d'alumine agrégées réalisée par Channel [Channell et al., 2000] montre l'existence d'un domaine élastique dans une gamme de fraction volumique plus conforme à celle de notre étude comme nous pouvons le voir sur la figure 3.77 où la courbe de contrainte seuil en compression a été reportée. La contrainte seuil en compression représente la pression critique pour laquelle un réseau de particules ne peut plus supporter une charge de compression et commence à subir une déformation irréversible. La différence entre la contrainte seuil en compression et la pression osmotique réside dans la nature de la force exercée. La pression osmotique est exercée sur le réseau de particules agrégées dans les trois dimensions de l'espace alors que la pression exercée par les mesures de contraintes seuil en compression génère une force sur la suspension simplement uniaxiale et provoque un écoulement latéral. Nous remarquons que cette courbe est voisine de celle de la suspension de gypse non adjuvantée sur une partie du domaine élastique dans une gamme de fraction volumique allant de 40% et 45%. La suspension d'alumine a été étudiée au point isoélectrique à pH=9. Les forces électrostatiques sont donc négligeables devant les forces de Van der Waals ce qui est le cas de notre suspension de gypse en raison de la grande force ionique du liquide suspendant écrasant la double couche ionique. Cette similitude de comportement entre ces deux systèmes nous laisse penser qu'ils sont bien représentatifs d'un état agrégé dense ou les concepts de dimension fractale ne sont pas appropriés pour décrire la compression des agrégats.

## 3.9 Conclusions

Les résultats principaux mis en perspective lors de cette étude rhéologique sont les suivants :

- En utilisant la famille des PolyPhosphonates Polyéthoxylés de différentes longueurs nous avons établi que la contrainte seuil d'une suspension de gypse suivait une loi en $1/h^2$ où $h$ est la distance entre les surfaces des particules.
- Nous avons montré que, en utilisant différentes tailles de particules, que la contrainte seuil variait en $1/d$ ce qui s'explique par le fait que la force de Van der Waals est proportionnelle à $d$, le diamètre moyen des particules de la suspension. La contrainte seuil est donc inversement proportionnelle à $1/h^2$ et à $d$ :

$$\tau_y \propto \frac{1}{h^2 d} \tag{3.66}$$

  La dépendance en $1/h^2$ confirme l'action du fluidifiant par effet stérique et non pas électrostatique dans la suspension de gypse et de plâtre.
- Nous avons adapté un modèle pour la contrainte seuil et le module élastique infini, en prenant en compte les forces de Van der Waals et les forces stériques générées par le polymère adsorbé, qui nous permet de remonter à l'épaisseur de la couche de polymère adsorbé.
- L'efficacité du fluidifiant diminue quand la fraction volumique augmente. Ce phénomène est visible à la fois sur les expériences faites sur la contrainte seuil et le module élastique, et la modélisation montre que la distance moyenne entre particules diminue avec une augmentation de la fraction volumique. De façon inattendue, à forte concentration en solide ($\phi > 45\%$) l'ajout de PCP peut bloquer l'écoulement de la suspension par un effet de rhéoépaississement.
- La viscosité d'une suspension de particules de gypse broyées ($d = 2\ \mu m$) reflète une forte agrégation malgrè la présence de fluidifiant. En appliquant le modèle de Potanin [Potanin et al., 1994] nous avons estimé que, à 700 $s^{-1}$, le rayon de ces agrégats était de 4.9 $\mu m$ à 30% en volume soit quelques dizaines de particules.
- La viscosité d'une suspension de particules non broyées ($d = 75\ \mu m$) augmente si on ajoute trop de fluidifiant ($[polymere] > 20g/L$). L'augmentation de la viscosité intrinsèque du liquide suspendant explique bien l'augmentation de la viscosité de la suspension, sauf pour le PNS à partir de 80 $g/L$. A partir de 80 $g/L$ le PNS rentre dans le domaine semi-dilué ce qui pourrait expliquer cet accroissement par la présence d'un réseau enchevétré lié aux particules.

- Les impuretés (ions divalents, $Mg^{2+}$, et trivalents, $Al^{3+}$ et $Fe^{3+}$, et la calcite) et la température ($T > 45°C$) peuvent avoir des conséquences néfastes sur l'efficacité du PCP. Les cations cités réduisent l'interaction entre le polymère et la surface des particules. L'augmentation de la température entraîne la désolvatation des chaînes polyoxyéthylènes et provoque la précipitation du polymère.
- La cinétique d'adsorption est difficile à mesurer car elle est difficile à départager de la cinétique d'homogénéisation du fluidifiant. Ce que l'on peut clairement affirmer c'est que l'adsorption est complète dans des conditions similaires aux conditions industrielles dans une unité de production de plaques de plâtres ($t_{ads} < 4s$).
- Les mesures de pression osmotique font apparaître une zone de réarrangement par rupture de liaisons pour $40\% < \phi < 55\%$. Le réarrangement est facilité par l'ajout d'adjuvant mais la pression osmotique garde la même pente, $\pi \propto \phi^{4.4}$ avec et sans fluidifiant.

# Conclusions et perspectives

Les suspensions minérales de gypse ou de plâtre imposent une force ionique importante dans le bulk ($I = 10^{-2}\ mol/L$). Dans de telles conditions la plupart des charges de surface des particules et des fonctions actives du fluidifiant sont écrantées. Par voie de conséquence, d'une part les particules s'agrègent facilement, d'autre part, le fluidifiant ne peut pas agir par effet électrostatique comme un polyacrylate dans une suspension de calcite ou de dioxyde de titane ($I = 10^{-3}\ mol/L$) mais par effet stérique réduisant les forces d'attraction interparticulaires. C'est ce que nous avons mis en perspective dans cette étude. Sans reprendre une à une les conclusions développées à la fin des chapitres deux et trois, nous allons juste rappeler ici celles qui nous semblent les plus importantes dans l'optique industrielle qui a sous-tendue ce travail.

Soulignons tout d'abord la nécessité de bien appréhender la nature des interactions entre les particules et les molécules de polyélectrolyte par une caractérisation adaptée. Les mesures de pression osmotique couplées à un modèle type HNC prenant en compte les interactions entre sphères chargées jusqu'en phase semi-diluée permettant d'obtenir un rayon de gyration du polyélectrolyte en solution et la valeur du paramètre de Flory, ce rayon est utilisé pour modéliser l'isotherme d'adsorption. On voit alors que l'énergie d'adsorption du PCP est légèrement plus forte que celle du PNS et surtout que la complexation est compatible avec la formation de ponts calcium entre la particule et le polyélectrolyte.

La comparaison des deux fluidifiants étudiés, le PolyNaphtalène Sulfonate (PNS) et le Poly-Carboxylate Polyéthoxylé (PCP), réalisée au cours de l'étude physico-chimique et rhéologique nous permet de dresser le tableau 3.2 qui fait état de leurs points forts et faibles.

Un bon fluidifiant doit avoir non seulement une portée stérique la plus longue possible mais aussi être en bon solvant avec l'eau. Augmenter la portée stérique du fluidifiant n'apportera pas une amélioration nette du fluidifiant. Nous l'avons observé avec le PPP 3000 dont l'efficacité

| | Points forts | Points faibles |
|---|---|---|
| PCP | longue portée stérique<br>$\chi$ plus faible | sensible à la température ($T_c = 45°C$)<br>sensibles aux ions (cations multivalents, $SO_4^{2-}$) |
| PNS | résiste aux fortes températures<br>insensible aux multivalents (sauf le Ba) | réticule facilement |

TAB. 3.2 – Points forts et faibles du PCP et du PNS.

est plutôt moindre que celle du PPP2000 pour les plus fortes concentrations. En revanche, le fluidifiant pouvant s'imposer sur le marché industriel devra posséder un paramètre de Flory le plus faible possible. Il serait donc intéressant de greffer des fonctions chimiques sur un PCP ou un PNS pouvant augmenter la qualité de solvant. Une possibilité serait de greffer des chaînes de PolyVinyl Pyrrolidone (PVP), dont le paramètre de Flory reste faible dans des solutions à forte force ionique [Napper, 1983], sur le squelette polycarboxylate ou des fonctions sulfonates sur les greffons polyoxyethylènes.

Lorsque la fraction volumique augmente, l'interprétation des mesures de contraintes seuil et des mesures de module de cisaillement concordent pour montrer que la distance entre particules diminue, ce qui correspond donc à une compression de la couche adsorbée résultant de la somme des interactions attractives entre particules. A très forte concentration, $\phi > 45\%$, l'ajout de fluidifiant peut même avoir un effet négatif en augmentant les effets de blocage de l'écoulement par formation d'agrégats percolant au travers de la cellule peut-être par un effet de pontage entre particules par le fluidifiant. Pour limiter les effets de la compression de la couche de polymère adsorbée il serait judicieux de modifier l'architecture moléculaire des chaînes greffées car ce sont elles qui génèrent l'effet stérique. En ramifiant ces dernières entre-elles, nous gagnerions en rigidité. Aussi, en greffant un double chaîne polyoxyéthylène la résistance du polymère en compression serait accrue.

Des mesures locales de force entre polyélectrolyte par AFM (sur des surfaces modèles de type $MgO$) ou par simulation numérique seraient importantes pour compléter cette étude centrée sur l'interprétation de mesures physico-chimiques à l'échelle macroscopique.

# Annexes

## 3.10 Technique de la viscosité capillaire

Les viscosimètres capillaires sont couramment utilisés pour la viscosité intrinsèque du fluide. Nous l'utilisons pour calculer uniquement sa viscosité dynamique. Le principe de fonctionnement est le suivant : le flux de l'échantillon s'écoule par gravité à travers un capillaire. Le temps de parcours d'un l'échantillon connu entre deux points de mesure (M1 et M2) est mesuré (figure 3.78).

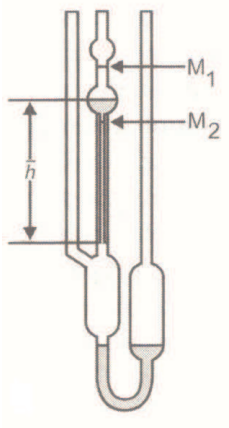


FIG. 3.78 – Viscosimètre Ubbelhode.

A partir du temps de parcours de l'échantillon connu, on en déduit la viscosité dynamique du liquide étudié en mesurant également son temps de parcours et en utilisant la formule suivante :

$$\frac{V}{t} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8\eta l} \tag{3.67}$$

avec

$$\Delta P = \rho g \bar{h} \tag{3.68}$$

Le volume V qui s'écoule à travers le capillaire, est déterminé par les constantes géométriques suivantes, R et l le rayon et la longueur du capillaire, $\bar{h}$ la hauteur moyenne de remplissage du capillaire, et la quantité variable du liquide $\eta$, la viscosité du fluide. Ainsi,

$$\frac{\eta}{t} = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8Vl} \tag{3.69}$$

Le capillaire utilisé est un capillaire Ubbelohde de diamètre 0,4 mm. Le taux de cisaillement appliqué au fluide atteint 1750 $s^{-1}$.

## 3.11 Broyage particules

Le broyeur utilisé est le broyeur à éléments Netzsch. Le Netzsch est un appareil conçu par le Laboratoire Central de Recherche du groupe Lafarge, spécialement pour broyer des particules jusqu'au micron voire plus fin.

Le protocole expérimental est le suivant :

1) préparation du slurry dans une cuve avec pâle disperseuse.

2) introduction du slurry dans la cuve d'alimentation du broyeur.

3) alimentation du broyeur (ce qui revient au lancement du 1er passage) et remplissage de la cuve de refoulement.

4) transvasement du slurry de la cuve de refoulement vers la cuve d'alimentation.

5) répétition des opérations 3) et 4) pendant 7 passages consécutifs (c'est un procédé semi-continu).

6) transvasement du slurry de la cuve de refoulement vers le bidon de stockage final.

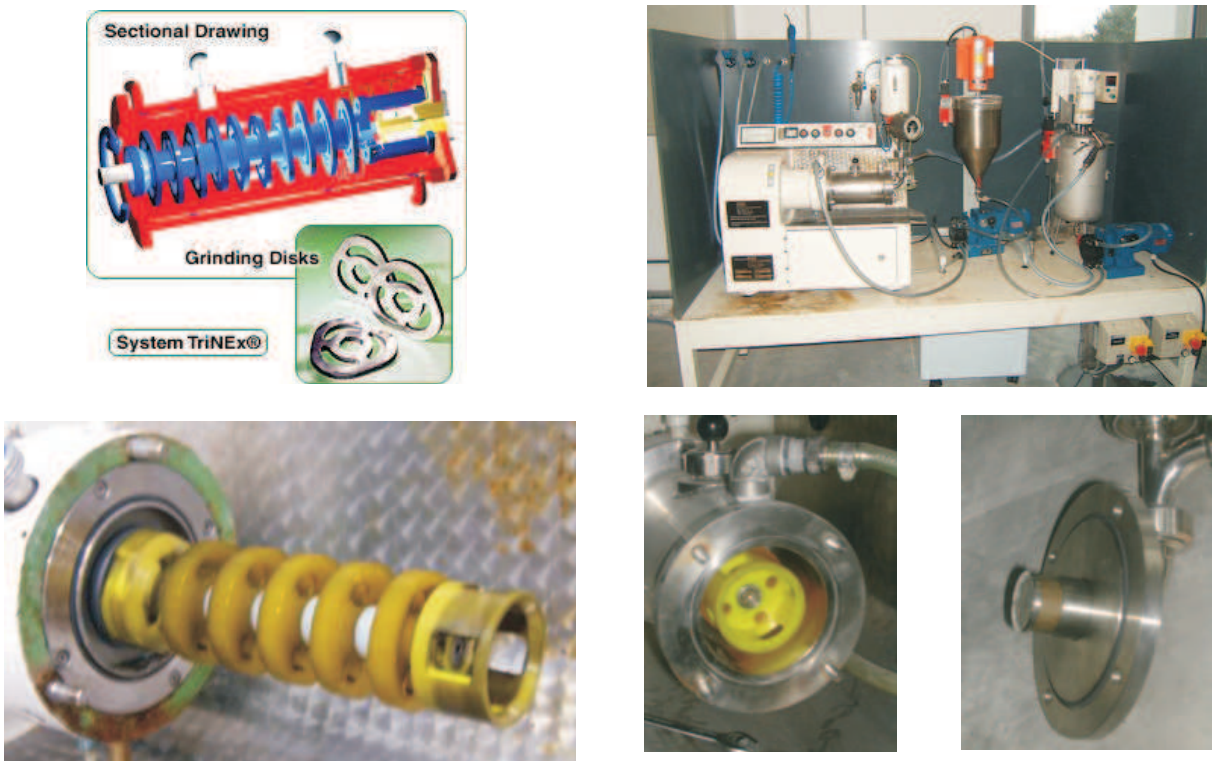


FIG. 3.79 – Photos du broyeur Netzsch. Sur la photo en haut à gauche, on trouve de gauche à droite, le broyeur, la cuve d'alimentation et la cuve de refoulement sachant que les deux éléments bleus au pied de chaque cuve sont des pompes péristaltiques pour générer la circulation du slurry.

## 3.12 Technique Total Organique Carbone

L'appareil utilisé est un appareil de marque Shimadzu, modèle TOC 5050A schématisé à la figure 3.80. Dans cette méthode on détermine la concentration en carbone total de l'échantillon (CT). La concentration en carbone inorganique (CI) est ensuite effectuée, la concentration en carbone organique total (COT) étant obtenue par différence CT-CI.

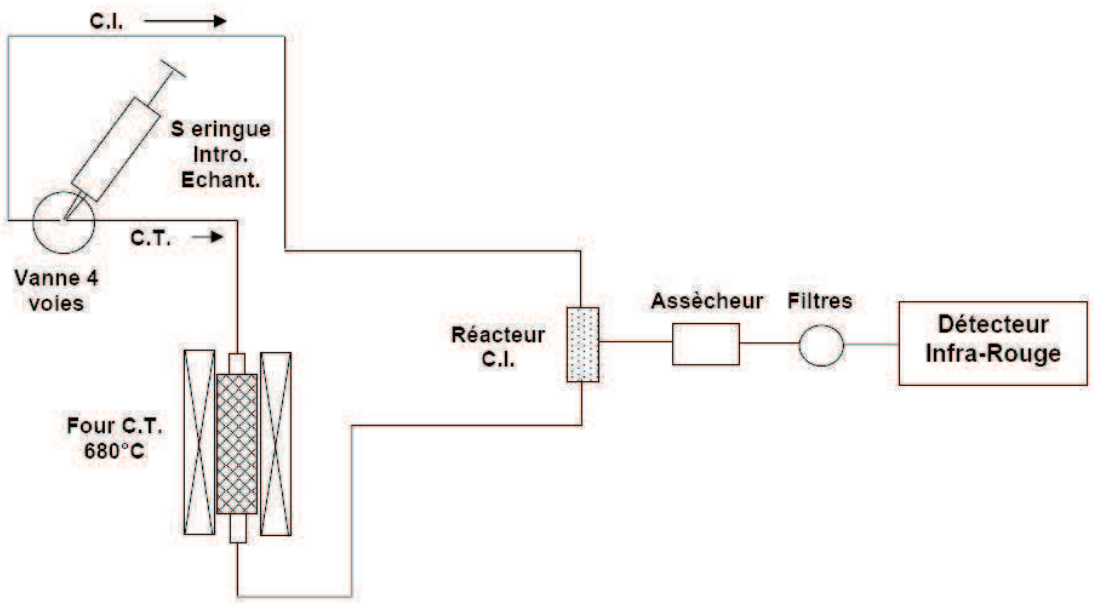


FIG. 3.80 – Schéma simplifié du montage de l'analyseur de carbone Shimadzu, modèle TOC 5050 A.

Le dosage comprend cinq étapes :

1ère étape : L'échantillon est prélevé par une micro-seringue automatique puis introduit dans un tube en quartz rempli de catalyseur de platine et placé à l'intérieur d'un four chauffé à 680°C.

2nde étape : Le dioxyde de carbone issu de la combustion est alors purgé par le gaz vecteur puis transféré à l'aide de ce même gaz vers le détecteur infrarouge (IRND ou Infra Rouge Non Dispersif dans le cas de l'analyseur considéré ici), via le réacteur IC, un système d'assèchement, un piège à chlorure et un filtre à poussières montées en série. La réponse du détecteur est visualisée sous la forme d'un pic dont la surface est proportionnelle à la concentration en carbone total de l'échantillon.

3ème étape : Pendant que l'analyse du CT se termine, une deuxième prise d'essai de l'échantillon est prélevée et envoyé directement dans le réacteur CI contenant de l'acide phosphorique en excès.

4ème étape : Le carbone inorganique est alors transformé en CO2, lequel est envoyé vers le détecteur IRND après assèchement. Le détecteur intègre l'aire sous pic qui est proportionnelle à la concentration en carbone organique (CI) de l'échantillon.

5ème étape : Le logiciel de commande de l'appareil calcule alors la concentration en carbone organique total (COT) par la différence COT=CT-CI.

La variation entre 3 mesures consécutives est inférieure à 2%.

# Bibliographie


[Athey, 1975] Athey, R. (1975). Problems associated with carboxylic acid interactions. *Ind. Eng. Chem*, 14.

[Barnes et al., 1987] Barnes, H., Edwards, M., and Woodcock, L. (1987). Applications of computer simulations to dense suspension rheology. *Chem. Eng. Sci.*, 42 :591.

[Batchelor, 1972] Batchelor, J. (1972). Sedimentation in a dilute suspension of spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, pages 401–427.

[Belloni, 1986] Belloni, L. (1986). Electrostatic interactions in colloidal solutions : Comparison between primitive and one-component models. *Journal of Chemical Physics*, 85 :519.

[Belloni, 1998] Belloni, L. (1998). Ionic condensation and charge renormalization in colloidal suspensions. *Journal of Colloids and Surfaces A*, 140 :227.

[Belloni et al., 1984] Belloni, L., Drifford, M., and Turq, P. (1984). Counterion diffusion in polyelectrolyte solutions. *Chemical Physics*, 83 :147.

[Belloni and Dymitrowska, 1998] Belloni, L. and Dymitrowska, M. (1998). Integral equations theory of flexible polyelectrolytes. i. debye-huckel approach. *Journal of Chemical Physics*, 109(11) :4659.

[Belloni and Dymitrowska, 1999] Belloni, L. and Dymitrowska, M. (1999). Integral equations theory of flexible polyelectrolytes. ii. primitive model approach. *Journal of Chemical Physics*, 111(14) :6633.

[Bergstrom, 1997] Bergstrom (1997). Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in colloid and interface science*, pages 125–169.

[Bezou, 1991] Bezou, C. (1991). Etudes des caractéristiques cristallographiques, thermodynamiques et microstructurales des produits de déhydratation du gypse. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, page 132.

[Boisvert et al., 2001] Boisvert, J.-P., Malgat, A., Pochard, I., and Daneault, C. (2001). Influence of counter-ion on the effective charge of polyacrylic acid in dilute condition. *Polymer*, 43 :141.

[Boschkova, 2002] Boschkova, K. (2002). Adsorption and frictional properties of surfactant assemblies at solids surfaces. *PhD thesis KTM Stockholm.*

[Brandrup and Immergut, 1999] Brandrup, J. and Immergut, E. (1999). *Polymer Handbook.* Wiley, NewYork.

[Buscall et al., 1982] Buscall, R., Goowin, J., Hawkins, M., and Ottewill, R. (1982). Viscoelastic properties of concentrated latices : I methods of examination ; ii theorical analysis. *Journal of Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 78 :2873–87, 2889–99.

[Buscall et al., 1988] Buscall, R., Mills, P., Goodwin, J., and Lawson, D. (1988). Scaling behavior of the rheology of aggregate networks formed from colloidal particles. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 12 :84.

[Cabane and Botet, 2004] Cabane, R. and Botet, R. (2004). Scaling behaviors of coloidal aggregates under uniform pressure. *Physicl Review E*, page 031403.

[Carnahan and Starling, 1969] Carnahan, N. and Starling, K. (1969). Equation of state for nonattracting rigid spheres. *Journal of Chemical Physics*, 51 :635–636.

[Channell et al., 2000] Channell, G., Miller, K., and Zukoski, C. (2000). Effects of microstructure on the compressive yield stress. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 46 :72–78.

[Chapman, 1913] Chapman, D. (1913). *Philos. Mag.*, 25 :457.

[Chen and Russel, 1991] Chen, M. and Russel, W. (1991). Characteristics of flocculated silica dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 141 :564–577.

[Collepardi, 1998] Collepardi, M. (1998). Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete. *Cement and Concrete Composites*, 20(2) :103–112.

[Coussot, 2002] Coussot, P. (2002). Flows of concentrated granular mixtures. *Transport Process in Bubbles, Drops and Particles*, pages 291–315.

[Coussot and Ancey, 1999a] Coussot, P. and Ancey, C. (1999a). Rheophysical classification of concentrated suspensions and granular pastes. *Physical Review E.*, 59 :4445–4457.

[Coussot and Ancey, 1999b] Coussot, P. and Ancey, C. (1999b). *Rhéophysique des pâtes et de suspensions.* EDP Sciences.

[Cowell and Vincent, 1982] Cowell, C. and Vincent, B. (1982). *The Effects of Polymers on Dispersion Properties.* Academic, London.

[de Gennes, 1987] de Gennes, P. (1987). Polymers at interface : a simplified view. *Advanced in Colloid and Interface Science.*, 27 :189–209.

[Delsanti et al., 1994] Delsanti, M., Dalbiez, J. P., Spalla, O., Belloni, L., and Drifford, M. (1994). Macro anion characterization : From dilute solutions to complex fluid. *K.S. Schmitz Ed. A.C.S. Book.*

[Domenech, 2002] Domenech, M. (2002). Chimio-mécanique de l'hydratation du plâtre, conséquences de l'adjuvantation. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, page 214.

[Dupont et al., 1991] Dupont, L., Pierre, A., Mercier, R., and Foissy, A. (1991). Electrokinetic properties of aqueous $caso_4, 1/2h_2o$ and $caso_4, 2h_2o$ dispersions. *Silicates industriels*, 56.

[Einstein, 1956] Einstein, A. (1956). *Investigation on the Theory of Brownian Motion.* Dover, New York.

[Essafiand et al., 1999] Essafiand, W., Lafuma, F., and Williams, C. (1999). Structural evidence of charge renormalization in semi-dilute solutions of highly charged polyelectrolytes. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 9 :261.

[Evans and Wennerstrom, 1999] Evans, D. and Wennerstrom, H. (1999). *The Colloidal Domain, Where Physics, Chemistry, and Biology Meet.*

[Evans and Lips, 1993] Evans, I. and Lips, A. (1993). Concentration dependence of the linear elastic behaviour of model microgel dispersions. *Makromoleculare Chemie Macromolecular Symposia.*

[Feigin et al., 1980] Feigin, R., Doddand, J., and Napper, D. (1980). The effects of particle configurational entropy on the flocculation of sterically stabilized dispersions. *Colloid and Polymer Science*, page 259.

[Ferry, 1970] Ferry, J. (1970). *Viscoelastic properties of polymers.* New York Wiley. 2nd ed.

[Finot, 1997] Finot, E. (1997). Mesures des forces intercristallines à l'origine de la prise du plâtre par microscopie à force atomique. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, page 216.

[Finot et al., 2000] Finot, E., Lesniewska, E., Mutin, J., and Goudonnet, J. (2000). Investigations of surface forces between gypsum microcrystals in air using atomic force microscopy. *Langmuir.*, 16 :4237–4244.

[Flatt, 2002] Flatt, R. (2002). *Polymeric Dispersants in Concrete in Polymers in Particulate Systems : Properties and Applications.* Marcel dekker, Ed., New York.

[Flatt, 2004] Flatt, R. (2004). Dispersion forces in cement suspensions. *Cement and Concrete Research*, 34 :399.

[Flatt and Houst, 2001] Flatt, R. and Houst, Y. (2001). A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers. *Cement and Concrete Research*, 31 :1169–1176.

[Flory and Fox, 1951] Flory, P. and Fox, T. (1951). Treatment of intrinsic viscosities. *Journal of the American Chemical Society*, 73 :1904.

[Frankel and Acrivos, 1967] Frankel, N. and Acrivos, A. (1967). On the viscosity of a concentrated suspensions and granular pastes. *Chemical Engineer Sciences*, 22 :847–853.

[French, 2000] French, R. (2000). Origins and applications of london dispersions forces and hamaker constants in ceramics. *Journal of American Ceramic Society.*, 83 :2117–2146.

[Geffroy, 1997] Geffroy, C. (1997). Mécanismes d'interaction entre les minéraux solubles et les polélectrolytes anioniques. *Thèse de l'Université de Besançon*, pages 1–179.

[Gonzales-Mozuelos and de la Cruz, 1995] Gonzales-Mozuelos, P. and de la Cruz, M. O. (1995). Ion condensation in salt free dilute polyelectrolyte solution. *Journal of Chemical Physics*, 103 :3145–3157.

[Goodwin and Khidher, 1976] Goodwin, J. and Khidher, A. (1976). The effect of the addition of water soluble polymer on the elasticity of polymer latex gels. *Colloid and Interface Science*, Vol. IV (ed. M. Kerker) :529–47.

[Gouy, 1910] Gouy, G. (1910). *Journal of Physics Radium.*, 9 :475.

[Grunberg, 1999] Grunberg, H. V. (1999). Chemical charge regulation and charge renormalization in concentrated colloidal suspensions. *Journal of Colloid Interface Science*, 219 :339.

[Happel and Brenner, 1965] Happel, J. and Brenner, H. (1965). *Low Reynolds Number Hydrodynamics.* Prentice-Hall.

[Hartley and Behringer, 2003] Hartley, R. and Behringer, R. (2003). Logarithmic rate dependence of force networks in sheared granular materials. *Nature*, 421(6926) :928–931.

[Houwink, 1958] Houwink, R. (1958). *Elasticity, Plasticity and Structure of Matter.* New York Dover. 42nd ed.

[Howell and Behringer, 1999] Howell, D. and Behringer, R. (1999). Stress fluctuations in a 2d granular couette experiment : A continuous transition. *Physical Review Letters*, 82 :5241–5244.

[Huber, 1993] Huber (1993). Calcium-induced shrinking of polyacrylate chains in aqueous solution. *Journal Phys. Chem*, 97 :9825–9830.

[Hunter, 2002] Hunter, R. (2002). *Foundations of Colloid Science.* second edition, Oxford Unniversity Press.

[Joanny, 1979] Joanny, J. (1979). Acoustic shear waves in colloidals crystals. *Journal of Colloid and Interface Science*, 71 :622–4.

[Jong and Bouman, 1939] Jong, W. D. and Bouman, J. (1939). *Z. Kristallogr.*, 100 :275–276.

[Kampen et al., 1968] Kampen, N., Nijboer, B. V., and Schram, K. (1968). On the macroscopic theory of van der waals forces. *Physics Letters A*, pages 307–308.

[Kapur et al., 1997] Kapur, P., Scales, P., Boger, D., and Healy, P. (1997). Yield stress of suspensions loaded with size distributed particles. *American International Chemical Engineering Journal*, 43 :1171.

[Krieger and Dougherty, 1959] Krieger, I. and Dougherty, T. (1959). A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Journal of Rheology*, 3 :137.

[Kriger and Dougherty, 1959] Kriger, I. and Dougherty, T. (1959). A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres. *Journal of Rheology*, 3(1) :137–152.

[Kuhn et al., 1950] Kuhn, W., Hargitay, B., Katchalsky, A., and Eisenberg, H. (1950). Reversible dilation and contraction by changing the state of ionization of high-polymer acid networks. *Nature*, 165 :514–516.

[Lesko, 2005] Lesko, S. (2005). Mesures des forces interparticulaires par microscopie à force atomique : Application à la cohésion du ciment. *Thèse de l'Université de Bourgogne.*

[Lifschitz, 1956] Lifschitz, E. (1956). The theory of molecular attractive forces between solidss. *Sov. Phys. JETP 2*, pages 7–83.

[Liu et al., 1995] Liu, C., Nagel, S., Schecter, D., Coppersmith, S., Majmudar, S., Narayan, O., and Witten, T. (1995). Force fluctuations in bead packs. *Physical Review Letters*, 269 :513–516.

[Lombois et al., 2005] Lombois, H., Lootens, D., Haalary, J., Hébraud, P., Colombet, P., Lécolier, E., and Damme, H. V. (2005). Sur le rôle ambigu de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaires. *Rhéologie*, 17 :11–21.

[Lootens et al., 2003] Lootens, D., Damme, H. V., and Hébraud, P. (2003). Giant stress fluctuations at the jamming transition. *Physical Review Letters*, page 178301.

[Louis-Tisserand, 1995] Louis-Tisserand, B. (1995). Rhéologie des suspensions de sulfate de calcium (gypse, plâtre et anhydrite). analyse de l'influence de la forme et des caractéristiques morphostructurales des particules. *Thèse de l'Université de Bourgogne*, page 264.

[Mahanty and Ninham, 1976] Mahanty, J. and Ninham, B. (1976). *Dispersion Forces.*

[Manning, 1969] Manning, G. (1969). *Journal of Chemical Physics*, 51 :924.

[Marin, 1988] Marin, G. (1988). *Oscillatory Rheometry in Rheological Measurement*, volume 97. ed. A.A. Collyer, London Elsevier.

[Megias-Alguacil, 2005] Megias-Alguacil, D. (2005). Correlation between the high-frequency elastic modulus and the interparticle interaction potential in zirconium oxyde colloidal suspensions. *Rheologica Acta*, 45 :174–183.

[Mewis and D'Haene, 1990] Mewis, J. and D'Haene, P. (1990). Prediction of rheological properties in polymer colloids. *Journal of Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 :3413–3417.

[Mollah et al., 2000] Mollah, M., Adams, W., Schennach, R., and Cocke, D. (2000). A review of cement superplasticizer interactions and their models. *Advances in cement Research.*, 12 :153–161.

[Mosquet, 1994] Mosquet, M. (1994). Polyoxyéthylènes à extrémité complexante :synthèses et application comme dispersants de minéraux en phase aqueuse. *Thèse de l'Université de LYON I*, page 198.

[Napper, 1983] Napper, D. (1983). *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions.* Academic Press.

[Napper and Hunter, 1975] Napper, D. and Hunter, R. (1975). Hydroslols. *Int. Rev. Sci. : Phys. Chem., Ser. Two*, pages 161–213.

[Nguyen and Boger, 1992] Nguyen, Q. and Boger, D. (1992). Measuring the flow properties of yield stress fluids. *Annual Reviews Fluid Mechanics*, 24 :47.

[Odijk, 1979] Odijk, T. (1979). Possible scaling relations for semidilute polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, 12 :688.

[Pailthorpe and Russel, 1982] Pailthorpe, B. and Russel, W. (1982). The retarded van der waals interaction between spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 89 :563–566.

[Papir and Krieger, 1970] Papir, Y. and Krieger, I. (1970). Rheological studies on dispersions of uniform colloidal spheres. ii. dispersions in nonaqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 34 :126–130.

[Parsegian et al., 1986] Parsegian, V., Rand, R., Fuller, N., and Rau, D. (1986). Osmotic stress for the direct measurement of intermolecular forces. *Methods Enzymol*, 127 :400–416.

[Persello et al., 1997] Persello, J., Lietta, E., and Pantaleo, A. (1997). Approche microscopique des interactions de titane traité alumine-polyélectrolyte.

[Pochard et al., 1997] Pochard, I., Foissy, A., and Couchot, P. (1997). Microcalorimetry application to specific interactions study between polyacrylic acid and different cations. *JCAT 97 : journées de calorimétrie et d'analyse thermique No28, Dunkerque , FRANCE*, pages 93–100.

[Potanin et al., 1994] Potanin, A., de Rooij, R., and den Endeand J. Mellema, D. V. (1994). Microrheological modeling of weakly aggregated dispersions. *Journal Chemical Physics.*, 102(14) :5845–5853.

[Prouty et al., 1985] Prouty, M., Schechter, A., and Parsegian, V. (1985). Chemical potential measurements of deoxyhemoglobin s polymerization. determination of the phase diagram of an assembling protein. *Journal of molecular biology*, 184 :517–528.

[Radjai et al., 1996] Radjai, F., Jean, M., Moreau, J., and Roux, S. (1996). Force distributions in dense two-dimensional granular systems. *Physical Review Letters*, 77 :274–277.

[Ramachadran et al., 1998] Ramachadran, V., Malhotra, V., Jolicoeur, C., and Spiratos, N. (1998). Superplasticizers : properties and applications in concrete. *Ed CANMET., Ottawa, Canada.*

[Rohrsetzer et al., 1986] Rohrsetzer, S., Kovács, P., and Nagy, M. (1986). A new experimental method for determination of the repulsive force-distance relationship between disperse particles. *Colloid and Polymer Science*, 264 :1435–1536.

[Rumpf, 1962] Rumpf, H. (1962). *The Strenght of Granules and Agglomerates.* W.A. Knepper. Intersciences. New York.

[Russel et al., 1991] Russel, W., Saville, D., and Schowalter, W. (1991). *Colloidal Dispersions.* Cambridge Univ. Press, Cambridge, UK.

[Sabbagh and Delsenti, 2000] Sabbagh, I. and Delsenti, M. (2000). Solubility of highly charged anionic polyelectrolytes in presence of multivalent cations : Specific interaction effect. *The European Physical Journal E*, 1 :75.

[Sakai and Daimon, 1995] Sakai, E. and Daimon, M. (1995). Mechanisms of superplastification. *Materials Science of Concrete IV, The American Ceramic Society, Westerville, OH*, pages 257–264.

[Sakai and Daimon, 1999] Sakai, E. and Daimon, M. (1999). Mechanisms of superplasticfication. *Proceedinggs of the International Symposium on the role of admixtures in High Performance Concrete.*

[Sipple, 1999] Sipple, E. (1999). Réarrangements structuraux et modifications microstructurales associés aux transformations de phases dans le système caso4(s)-h2o(g). *These de l'Universite de Bourgogne*, page 297.

[Staudinger, 1950] Staudinger, H. (1950). *Organische Kolloidchemie.*

[Susuki and Oshima, 1983] Susuki, M. and Oshima, T. (1983). Estimation of the co-ordination number in a multi-component mixture of spheres. *Powder Technol.*, 35(2) :159.

[Suzuki et al., 1981] Suzuki, M., Makino, K., Yamada, M., and Iinoya, I. (1981). A study on the co-ordination number in a system of randomly packed, uniform sized spherical particles. *Int. Chem. Eng.*, 21 :1–482.

[Suzuki and Oshima, 1985] Suzuki, M. and Oshima, T. (1985). Co-ordination number of a multi component randomly packed bed of spheres with size distribution. *Powder Technology*, 44 :1–213.

[Uchikawa et al., 1997] Uchikawa, H., Hanehara, S., and Sawaki, D. (1997). The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cement and Concrete Research*, 27 :37–50.

[Veretout et al., 1989] Veretout, F., Delaye, M., and Tardieu, A. (1989). Molecular basis of eye lens transparency. osmotic pressure and x-ray analysis of alpha-crystallin solutions. *Journal of Molecular Biology*, 205 :713–728.

[Vincent et al., 1986] Vincent, B., Edwards, J., S., E., and Jones, A. (1986). Depletion flocculation in dispersions of sterically-stabilised particles ("soft spheres"). *Colloids and Surfaces*, 18 :261.

[Wu and Morbidelli, 2001] Wu, H. and Morbidelli, M. (2001). A model relating structure of colloidal gels to their elastic properties. *Langmuir*, 17 :1030–1036.

[Yoshioka et al., 1997] Yoshioka, K., Sakai, E., Daimon, M., and Kitahara, A. (1997). Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete. *Journal of American Ceramic Society*, 80 :2667–2671.

[Zhou et al., 2001] Zhou, Z., Scales, P., and Boger, D. (2001). Chemical and physical control of the rheology of concentrted metal oxyide suspensions. *Chemical Engineering Science*, 56 :2901.

[Zhou et al., 1999] Zhou, Z., Solomon, M., Scales, P., and Boger, D. (1999). The yield stress of concentrated flocculated suspensions of size distributed particles. *Journal of Rheology*, 43.

[Zwanzig and Mountain, 1965] Zwanzig, R. and Mountain, R. (1965). High-frequency elastic moduli of simple fluids. *Journal of Chemical Physics*, 43 :4464.