Rhéologie

Co-éditrices

Sylvie Dagréou IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour 2, avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9 sylvie.dagreou@univ-pau.fr

Françoise Berzin FARE, Université de Reims Champagne Ardenne, INRAE Esplanade Roland Garros, 51100 Reims francoise.berzin@univ-reims.fr

N° ISSN : 1763-5152

Compte tenu du rôle grandissant de la rhéologie dans de nombreux domaines, le Groupe Français de Rhéologie a souhaité renouveler sa revue pour en assurer une diffusion plus large et en faire un véritable lieu d'échanges entre industriels, chercheurs, mécaniciens, physiciens, chimistes, biologistes ou mathématiciens, qu'ils envisagent la rhéologie comme une science à part entière ou l'utilisent pour la caractérisation ou la production des matériaux.

Des articles touchant à des aspects théoriques, expérimentaux ou encore technologiques, de la rhéologie peuvent être soumis pour éventuelle publication dans *Rhéologie*. Les éditeurs décident, en s'aidant de l'avis des membres du comité éditorial, de l'opportunité de publication d'un article, après l'avoir soumis à au moins deux experts indépendants. Les membres du comité éditorial ont de plus un rôle de correspondants régionaux : ils peuvent orienter leurs collègues vers une éventuelle publication dans *Rhéologie*.

Les auteurs potentiels sont invités à transmettre leurs travaux sous forme électronique à Sylvie Dagréou ou Françoise Berzin. La langue principale est le français, mais les articles en anglais peuvent être acceptés s'ils comportent une version française abrégée en fin de texte. La longueur maximum souhaitée pour les articles est d'environ sept pages mais des articles plus longs peuvent être acceptés. Outre la version papier, diffusée aux abonnés et aux membres du GFR, une version électronique de la revue est disponible sur le site du GFR : www.legfr.fr. Il est demandé aux auteurs de suivre les consignes présentées en fin de volume.

La revue comprend également une partie d'informations générales concernant les activités touchant à la rhéologie (formations, soutenances de thèse, séminaires, congrès, nouveautés...). Les informations susceptibles d'être publiées sont à transmettre aux membres du comité de rédaction. Rhéologie, Vol. 38 (2020)

Sommaire

Les informations du GFR	
Mot du président	
Editorial	
Résumés des travaux des candidats au Prix de Thèse du GFR	
Articles réguliers	
Aliments céréaliers, une histoire de fibres et de films, racontée par la rhéologie <i>G. Della Valle</i>	1
Informations sur le Prix de Thèse et les Bourses du GFR	

Consignes aux auteurs

Contents

Rheological storytelling of cereal foods, with fibers and films *G. Della Valle*

Les informations du GFR

Réunion du Conseil du GFR du 5 mai 2020

Pour la première fois, la réunion se tient en visioconférence via Zoom, en raison de la crise sanitaire due à la Covid 19.

Un premier point est fait sur le Colloque Annuel qui doit se tenir à Bordeaux. Au 30 Avril, 14 résumés ont été soumis. En outre, l'incertitude plane encore quant à la possibilité d'une réunion d'environ 100 personnes à l'automne 2020. Un report au printemps 2021 n'est pas souhaitable, compte-tenu des reports d'autres congrès. Après un tour de table, il est décidé d'annuler le congrès de 2020 et de le reporter à octobre 2021, selon des modalités (dates, durée) à préciser ensuite, mais avec un programme semblable.

Alain Ponton parle ensuite du prix de thèse. 10 candidatures ont été reçues, ce qui est exceptionnel. Le prix sera effectivement décerné en 2020, mais remis à Bordeaux en 2021 lors du GFR 55. Il y aura donc deux remises de prix de thèse à cette occasion. Un point spécial sera fait le 7 juillet lors d'une réunion extraordinaire du Conseil pour désigner le lauréat.

Après de nombreux et riches échanges au sujet du Prix Maurice Couette, il est décidé de décerner un prix en 2020, qui sera remis en 2021 à Bordeaux, tout comme le prix de thèse 2020. Il y aura donc deux remises de prix Maurice Couette lors du GFR 55. Pour rappel, outre l'excellence scientifique, les critères sont le rayonnement au sein de la communauté des rhéologues, l'implication au sein du GFR, ainsi que la contribution à la résolution d'une question scientifique.

En ce qui concerne la revue, un article d'Anke Lindner (lauréate du prix Maurice Couette 2019) est prévu avant fin mai pour le numéro de juin 2020, qui contiendra également un article sur la rhéologie des composites à fibres lignocellulosiques et les résumés du colloque sur le béton organisé par Chafika Djelal-Dantec, de l'Université d'Artois.

Réunion du Conseil du GFR du 7 juillet 2020

Ce Conseil se tient lui aussi en visioconférence.

Alain Ponton présente tout d'abord la synthèse des travaux présentés pour le prix de thèse, ainsi que le CV succinct des trois premiers classés dans la grille d'évaluation. Il complète cette présentation par le bilan des récipiendaires sur les quatre dernières années.

Après présentation de ces différents éléments et un tour de table donnant acte de la qualité des trois dossiers, le lauréat est désigné à l'unanimité.

Sylvie Dagréou et Françoise Berzin attirent l'attention du Conseil sur le numéro de décembre de la revue *Rhéologie* qui, au-delà des résumés de thèse fournis par les candidats au prix, ne prévoit pour l'heure aucun article scientifique. Après tour de table et appel à tous, Alain Ponton propose un article en langue anglaise, qui pourrait être disponible dès septembre. Pour remplacer le colloque qu'il organisait avec Isabelle Hénaut et qui n'a pu avoir lieu compte tenu de la situation sanitaire, Alain Ponton propose un webminaire sur le thème «Matière Complexe et Interfaces». Cette journée se tiendrait dans la semaine du 26 au 30 octobre, en distanciel.

A la suite de ce webinaire se tiendra l'Assemblée Générale du GFR. Outre les rapports moral et budgétaire, un vote permettra le renouvellement du bureau. Sur les cinq membres sortants, trois acceptent de se représenter (Emmanuelle Abisset-Chavanne, Marie Daux, Romain Castellani) et deux voient leur dernier mandat arriver à échéance (Frédéric Bossard, Patrice Estelle). Des noms sont avancés pour candidater éventuellement à leur remplacement.

Réunion du Conseil du GFR du 8 septembre 2020

Comme les précédents, ce Conseil se tient en visioconférence.

Après un point sur les demandes d'adhésion, l'organisation du webinaire «Matière Complexe et Interfaces » est abordée.

Les 14 intervenants prévus ont été recontactés et 7 réponses positives ont été obtenues. La date sera choisie et un programme sur trois quarts de journée sera établi. Les frais éventuels d'organisation seront pris en charge par le GFR.

Il est ensuite question de la préparation de l'Assemblée Générale 2020, le jour du webinaire à 16 h. Un lien de connexion sera envoyé avec l'appel à l'AG. Les candidatures de Christian Ligoure et Emeline Talansier ont été reçues pour l'élection au conseil du GFR.

Au niveau des relations avec d'autres sociétés, Rudy Valette évoque des actions communes avec l' AFM :

- le mini symposium granulaire initalement prévu au WCCM (chairman : Francisco Chinesta) est reporté en webinaire.

- l'organisation d'un mini symposium au CFM à Nantes en août 2021 avec 8 intervenants, tous frais payés sur 2 fois une demie journée. Reste à trouver un thème qui bénéficie d'un ancrage local important. Plusieurs propositions sont évoquées (dont «granulaires »).

Un vote doit avoir lieu à l'ESR, lors de l'Executive Committee, sur le report de l'AERC 2021 qui aurait dû avoir lieu à Séville. Deux propositions :

Y: Virtual AERC 2021, AERC 2022 in Sevilla and AERC 2024 in Leeds

N: On-Site AERC 2021 in Sevil-la and AERC 2022 in Leeds.

Le GFR est représenté à l'ERC par Rudy Valette et le vote Y semble s'imposer.

Philippe Cassagnau a pris contact avec Philippe Connes (Université de Lyon) pour l'organisation d'un Workshop « Rhéologie & Biomédical », faisant référence à la session « sang » du GFR 54. Outre les fluides physiologiques, l'ingénierie tissulaire est également évoquée.

Les JJR 2021, organisées par Khalid Lamnawar, sont maintenues, pour l'instant, du 9 au 12 Mars 2021.

Concernant la revue « Rhéologie », les résumés des candidatures au prix de thèse seront transmis par Alain Ponton, qui propose un article en Anglais avant mi-Octobre. Guy Della Valle propose également un article sur « mise en oeuvre des aliments céréaliers et rhéologie ». L'article du récipiendaire du prix Maurice Couette figurera au numéro de Juin 2021.

Pour ce qui est du budget, Julien Ville informe que le GFR n'a plus de dettes et que 136 cotisations ont été enregistrées. L'augmentation des cotisations des personnes physiques et morales pourrait être proposée à l'AG 2021 pour effet en 2022.

Avant de clore la réunion, les remerciements, aussi chaleureux que possible en distanciel, sont échangés avec Frédéric Bossard et Patrice Estellé dont c'était la dernière réunion de Conseil.

Compte-rendu de l'Assemblée Générale du 29 octobre 2020

L'Assemblée Générale du Groupe Français de Rhéologie (GFR) s'est tenue le Jeudi 29 octobre 2020, à distance, via l'outil Zoom. Cette assemblée, présidée par le Président Guy Della Valle, s'est ouverte à 16 h.

Présentation du rapport moral du Président

Guy Della Valle a présenté succinctement la situation, les activités et les projets du GFR.

En dépit de la crise sanitaire, les activités de fond de l'association ont été maintenues. Les prix de thèse et Maurice Couette ont été décernés en 2020 comme chaque année et la Revue - qui attend toujours les articles des adhérents - a continué de paraitre au rythme de deux numéros par an. Le site Web a été réactualisé et sera complété par la liste des récipiendaires du prix de thèse. L'encyclopédie numérique - appréciable en ces temps de distanciation - y est toujours accessible.

De nombreuses manifestations que le GFR soutient habituellement n'ont pu se tenir : les YRD (version Européenne des Journées des Jeunes Rhéologues), organisées par Khalid Lamnawar (IMP Lyon), initialement prévues en juin 2019, seront probablement reportées au début juillet 2020; la 55^{ème} édition du Congrès du GFR, initialement prévue du 25 au 28 octobre 2020, à Bordeaux (organisée par Pierre Lidon, Emmanuelle Abisset-Chavane et leurs collègues aquitains), est reportée à la semaine homologue en 2021. Le programme en demeure inchangé, avec notamment une journée de « Short Courses ». Ces aspects ont été discutés en direct et les participants ont apporté leurs réponses aux questions que ces circonstances exceptionnelles ne manquaient pas de susciter.

Le séminaire à distance complexes « Matériaux et interfaces », organisé ce jour même par Isabelle Hénaut et Alain Ponton, a été un succès. L'inscription a totalisé 170 personnes dont 41 entreprises, 8 orateurs et une quarantaine de doctorants. Ce succès, dont le mérite revient d'abord aux organisateurs, suggère l'organisation d'autres évènements de ce type, notamment en direction des jeunes chercheurs qui n'ont pas l'occasion récente ni prochaine de présenter leurs travaux devant un public scientifique large. Outre cette perspective importante, cette année sera aussi l'occasion pour le Conseil de réfléchir à des sujets aussi divers que le format du congrès, la cotisation des membres et toute idée que les adhérents soumettront.

Ce bilan est approuvé à l'unanimité, ainsi que le Procès Verbal de l'Assemblée Générale 2019.

Présentation du rapport financier

Ville, Le Trésorier. Julien présente le rapport financier 2020 pour la période du 1er septembre 2019 au 31 août 2020. Sur un plan technique, l'exercice comptable s'appuie sur 128 opérations, réparties sur deux comptes courants et un livret A ; chaque opération est systématiquement accompagnée d'une pièce justificative, accessible sur demande.

Le total des avoirs du GFR à la clôture de l'exercice est de 88 634,67 €. L'exercice fait apparaître un déficit de 639,17 €, que l'on peut attribuer, conformément à la politique de notre association au soutien de nombreux « workshops » jusqu'au mois de mars 2020 et au maintien de l'édition de la revue « *Rhéologie* » à hauteur de 2 numéros par an.

Les recettes sont globalement stables grâce à une prise de conscience collective de renforcer les adhésions à l'association du GFR et au bénéfice réalisé lors de la dernière édition du congrès annuel à Montpellier. Sur ce dernier point, Julien Ville remercie Christian Ligoure et son équipe pour leur engagement en faveur de l'association du GFR.

D'un point de vue général, il convient de préciser que, si l'effectif des adhérents reste stable d'une année sur l'autre, les recettes des cotisations fluctuent à cause du délai de virement bancaire (parfois sur l'exercice comptable suivant) pour des paiements effectués par bons de commande. Le budget prévisionnel 2020-2021 prévoit une balance de -2250 \in , que l'on peut attribuer, en l'absence d'organisation du colloque annuel, à la prise en charge intégrale des prix de thèse et prix Maurice Couette par l'association du GFR.

A l'unanimité, l'Assemblée Générale approuve le bilan présenté et donne quitus au Trésorier pour :

- la clôture du compte-courant auprès de La Banque Postale et la migration des fonds (3 186,88 €) vers le compte courant auprès de la BNP Paribas.

- le virement à effectuer du compte courant de la BNP Paribas vers le livret A (auprès du même établissement), de façon à ce que le solde sur le compte courant n'excède pas 6 000 €.

Renouvellement partiel du Conseil d'Administration et Elections

Cette année, cinq membres sont à élire. Outre les candidatures pour le renouvellement de mandat de Emmanuelle Abisset-Chavanne (ENSAM, I3M. Bordeaux), Romain Castellani (CEMEF, MINES ParisTech, Sophia-Antipolis), Marie Daux (Urgo, Chenove), le GFR a reçu les candidatures de Emeline Talansier (LRP, Grenoble) et Christian Ligoure (Laboratoire Charles Coulomb, Montpellier), qui se sont rapidement présentés à l'assistance.

Le vote a été effectué à bulletin secret, via l'outil Balotilo et tous les candidats ont été élus.

Après avoir chaleureusement remercié ses collègues du Conseil et les membres de l'assemblée, le Président a déclaré close l'Assemblée Générale du 29 octobre 2020 à 17h10.

Nouveautés

Nous signalons aux lecteurs qui pourraient être intéressés la sortie chez Hermès, Lavoisier de l'ouvrage de J.M. Haudin : *Structure et morphologie des polymères, de la macromolécule au sphérolite*.



Il est courant de dire que les propriétés d'un matériau dépendent de sa structure. Le but de l'ouvrage est d'expliciter le concept de structure dans le cas d'un polymère semi-cristallin. Ainsi sont décrites la structure moléculaire. héritée de la synthèse chimique, la structure conformationnelle, organisation spatiale de la macromolécule, la structure des états amorphe et cristallin, avec respectivement absence d'ordre à grande distance ou au contraire organisation périodique de la matière dans les trois directions de l'espace, et enfin la structure morphologique ou morphologie, description des cristaux et arrangements de cristaux et de phase amorphe. Le lecteur est ainsi emmené de l'atome au sphérolite.

Sans méconnaître les apports de la chimie et de la physicochimie, l'ouvrage a été rédigé dans un esprit Science des Matériaux. Les aspects concernant l'état cristallin y sont présentés de façon soignée et rigoureuse.

L'ouvrage permettra aux étudiants, chercheurs, ingénieurs dans le domaine des polymères d'acquérir des connaissances générales sur les polymères semicristallins, mais également d'approfondir certains thèmes tels les propriétés optiques des sphérolites. Il sera également utile pour les métallurgistes ou les spécialistes d'autres matériaux souhaitant élargir leur champ de compétences, en pratiquant la « fertilisation croisée ».

Mot du président

Cher(e)s adhérent(e)s et collègues rhéologues,

J'espère que vous vous portez bien en cette période étrange et grave, qui ne favorise certes pas l'activité de notre association, pas plus que toute autre activité professionnelle, bien sûr.

Néanmoins, nos activités de fond ont été maintenues. Le prix de thèse avec 10 candidatures et le prix Maurice Couette ont été décernés, en 2020, comme chaque année, et seront remis in vivo aux récipiendaires qui ne manqueront donc pas de souffle pour attendre le prochain congrès du GFR à Bordeaux. La Revue - qui accueille toujours avec bienveillance vos propositions d'articles ! - a continué de paraitre à son rythme biannuel. Le site Web a été réactualisé et l'encyclopédie numérique, appréciable en ces temps de distanciation, y est toujours accessible.

Les YRD (version Européenne des Journées des Jeunes Rhéologues), organisées par Khalid Lamnawar (IMP Lyon) dans le Jura, initialement prévues en juin 2020 seront probablement reportées au début juillet 2021. La 55^{ème} édition du congrès du GFR, organisée par Pierre Lidon (LoF), Emmanuelle Abisset-Chavanne (I2M) et leurs collègues aquitains, est reportée à la dernière semaine d'Octobre 2021, nos amis Bordelais ne nous attendant pas seulement pour boire de l'eau.

Le séminaire à distance « Matériaux complexes et interfaces » organisé par Isabelle Hénaut et Alain Ponton, en Octobre dernier, a connu un damné succès, mieux qu'un succédané de colloque, avec la participation de plus de cent personnes. Cette initiative suggère l'organisation d'autres évènements de ce type, notamment en direction des jeunes chercheurs, actuellement sevrés d'occasion de présenter leurs travaux devant un public scientifique large.

Enfin, le Conseil remercie chaleureusement Frédéric Bossard (LRP Grenoble) et Patrice Estellé (LGCGM Rennes) pour leur participation active au Conseil, ces dernières années, et accueille tout aussi chaleureusement l'arrivée de Christian Ligoure (L. Ch. Coulomb, Montpellier) et Emeline Talansier (LRP), qui l'ont rejoint, afin de contribuer à ses activités, qui n'ont d'autre but que d'accroître la visibilité du GFR.

Nous restons à votre écoute, et, au nom du conseil d'administration, je vous adresse mes cordiales salutations, accompagnées des souhaits de saison, pour d'heureuses fêtes de fin d'année.

Guy Della Valle Président du GFR Rhéologie, Vol. 38 (2020)

Editorial

L'étrange année 2020 s'achève avec la parution du numéro 38 de la revue *Rhéologie*. Nos vies professionnelles ont été lourdement impactées par la crise sanitaire, qui n'a cependant pas réussi à entamer l'enthousiasme et le dynamisme des rhéologues !

En témoigne, en premier lieu, le cru 2020 du prix de thèse du Groupe Français de Rhéologie. Pas moins de dix candidatures, toutes de très grande qualité, nous sont parvenues. Comme chaque année, nous publions les résumés de leurs travaux. Nous ne doutons pas que, comme le jury qui a eu la difficile tâche de les départager, vous apprécierez la diversité des sujets et des approches, théoriques et expérimentales, qu'elles et ils ont développées tout au long de leurs années de doctorat.

Nous publions également un article soumis à la revue par Guy Della Valle. Il y propose de faire le point sur les apports de la rhéologie à l'étude des processus de transformation des aliments céréaliers. Fruits d'années de recherche sur ces questions, cet article ouvre également d'intéressantes perspectives dans un contexte où les transitions alimentaires et nutritionnelles sont un enjeu crucial de nos transitions globales. A la lecture, vous apprécierez, nous en sommes sûres, les qualités scientifiques et didactiques de notre président, autant que son légendaire sens de l'humour et du jeu de mots, qu'il n'a pas résisté à glisser en conclusion de son propos !

Nous vous souhaitons, à toutes et à tous, une excellente année 2021.

Françoise Berzin Sylvie Dagréou *Editrices*

Prix de thèse 2020 du Groupe Français de Rhéologie

Cette année est une année faste, car dix candidats ont soumis un dossier pour le prix de thèse du GFR. Comme d'habitude, ils étaient tous de qualité et sur des sujets très variés. La liste des candidats, le titre de leur thèse et le nom du laboratoire où elle a été préparée sont indiqués ci-dessous. Le choix du jury, présidé par Alain Ponton, a été difficile. Après délibération, le prix de thèse 2020 a été attribué à Francesco Bonacci, de l'Université Paris Est. Un court résumé de ses travaux, suivi de ceux de ses autres collègues, est publié dans les pages suivantes.

Hiba BARGAOUI, Centre des Matériaux, MINES ParisTech Optimisation du procédé de fabrication des culasses automobiles en aluminium. Caractérisation expérimentale et modélisation du comportement thermomécanique des noyaux de fonderie à liant résine.

Francesco BONACCI, Université Paris Est Comment vieillissent les pâtes et les suspensions colloïdales.

Laurent CHAUNIER, GEPEA, Université de Nantes Matériaux thermoplastiques à base de biopolymère pour leur impression 3D par dépôt de fil fondu.

Julie GODEFROID, SIMM, ESPCI Gouttes de fluides complexes tombant dans un bain liquide : impact, relaxation et gélification.

Sarah GOUJARD, C3M, ESPCI Formulation de composites microgel – tensioactif pour le contrôle de la rhéologie.

Marion GRZELKA, LPS, Université Paris - Saclay Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides / solide : propriétés de glissement et structure interfaciale.

Ana Rita MARTINS, Solvay, Université de Lyon Effets des interactions intermoléculaires sur le comportement viscoélastique de polyamides.

Luisa Fernanda OROZKO, LMGC, Université de Montpellier Modélisation numérique et rhéologie des milieux granulaires à particules fragmentables : application aux broyeurs à boulets.

Mehdi VAHDATI, SIMM, ESPCI Salt and temperature responsive soft underwater adhesives.

Théo VINCENSLAS, IRDL, Université de Bretagne Sud Caractérisation d'éco-matériaux terre-chanvre en prenant en compte la variabilité des ressources disponibles localement.

Comment vieillissent les pâtes et les suspensions colloïdales

F. Bonacci

Navier, Ecole des Ponts, Univ. Gustave Eiffel, CNRS, Marne-la-Vallée.

Directeur de thèse : X. Château

Résumé : La majorité des études sur le vieillissement des suspensions colloïdales denses attribue celui-ci à une évolution structurelle. Dans ce travail, nous apportons la preuve expérimentale de la non validité de cette hypothèse pour des suspensions aqueuse denses de particules de silice et de PMMA : celles-ci vieillissent alors que leur microstructure est figée par la formation de contacts adhésifs entre particules, qui ne peuvent être rompus par agitation thermique. En effectuant des tests de flexion à trois points sur des poutres de particules à l'aide de pinces optiques, nous montrons que le vieillissement du module de cisaillement et de la contrainte seuil de ces suspensions denses est uniquement dû à la rigidification des contacts. Ce vieillissement mécanique contrôlé par les contacts est un mécanisme pertinent pour de nombreux matériaux comme les ciments, les sols ou les encres 3D.

Mots-clés : Vieillissement Mécanique, Rhéologie, Contacts, Adhésion.

1. Introduction

Les suspensions d'argile, les ciments frais, mais aussi de nombreux matériaux des industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques et cosmétiques, se présentent sous la forme de pâtes ou de suspensions denses de particules de tailles inférieures à quelques microns (colloïdes).

Le vieillissement mécanique au repos de ces matériaux, qui se traduit par une augmentation de leur module élastique et de leur contrainte seuil [1], est habituellement expliqué par une réorganisation de l'arrangement géométrique des particules en suspension [2]. Ce processus est en particulier pertinent pour les suspensions dites « stabilisées » [3], pour lesquelles la formation de contacts adhésifs est complètement empêchée par des forces stériques répulsives à courte portée, dues à des polymères adsorbés à la surface des particules. La microscopie confocale a joué un rôle déterminant dans la compréhension du rôle de ces phénomènes de restructuration [4], mais cette technique ne peut être utilisée qu'avec des systèmes transparents, pour lesquels les forces de van der Waals sont essentiellement absentes. Or, pour de nombreuses pâtes ou suspensions d'intérêt pratique, l'absence de « stabilisation » se traduit par l'apparition de contacts solide-solide entre les particules sous l'effet des forces de van der Waals.

Ici, nous montrons que, pour ces suspensions, le vieillissement peut être observé en l'absence de toute modification de la microstructure. Dans ce cas, c'est un autre processus qui explique le vieillissement mécanique : la rigidification progressive des contacts entre les particules [5]. Ce résultat a été obtenu en

combinant des essais de rhéométrie, des observations en microscopie confocale et des tests mécaniques à l'échelle des particules utilisant des pinces optiques.

2. Vieillissement en l'absence de réorganisation structurelle



Figure 1. Vieillissement (a) du module élastique et (b) de la contrainte seuil. (c) Module fonction du seuil.

Nous avons tout d'abord mesuré, en utilisant un rhéomètre, le module de cisaillement G' et le seuil de contrainte σ_{v} de suspensions concentrées (fractions

volumiques comprises entre 29 et 40%) de particules de silice (de tailles comprises entre 0,5 et 1,9 µm), floculées en ajoutant du sel CaCl₂ [5, 6]. Comme on peut le voir sur les Figures 1a et 1b, G' et σ_y augmentent de manière quasi-logarithmique au cours du temps. Des mesures effectuées pour diverses compositions de suspensions montrent que l'amplitude de G' et de σ_y (i) diminue avec la taille des particules *a*, (ii) ne dépend que faiblement de la force ionique *I* (dans la gamme de concentrations étudiées) et (iii) augmente avec la fraction volumique ϕ .

Sur la Figure 1c sont représentées les évolutions du module élastique en fonction de la contrainte seuil pour toutes les suspensions étudiées [6]. En renormalisant les résultats en fonction de a, on montre que tous les couples (G', σ_y) sont répartis sur une unique courbe. L'existence de cette courbe suggère que les deux grandeurs ne sont pas indépendantes l'une de l'autre et qu'elles sont reliées par une propriété ou une caractéristique commune.

Pour détecter d'éventuelles réorganisations de la microstructure au cours du temps et évaluer leurs effets sur le vieillissement mécanique de la suspension, nous avons observé avec un microscope confocal des suspensions de particules de silice dans un mélange 60/40% massique eau/glycérol. L'ajout du glycérol permet d'observer la suspension à des profondeurs assez grandes pour que l'empilement des particules ne soit pas modifié par les effets de paroi, tout en gardant la même dynamique de vieillissement que celle observée pour les suspensions dans l'eau pure. Nous avons en effet constaté que l'ajout du glycérol entrainait seulement une baisse de l'amplitude des grandeurs rhéométriques, qui s'explique par la diminution des forces de van der Waals. La Figure 2a montre une image typique de nos suspensions.



Figure 2. (a) Image confocale et (b) reconstruction des particules. La microstructure est constante pendant le vieillissement.

En utilisant un algorithme de suivi des positions des particules, basé sur le calcul du centre de masse de l'intensité de l'image [7], nous identifions les positions des particules avec une résolution d'environ 10 nm. Sur la Figure 2b sont dessinées les positions des centres des particule à trois instants différents dans le régime de vieillissement macroscopique. Toutes les particules pouvant être identifiées restent essentiellement figées dans leur position, ce qui indique que la microstructure n'évolue pas lors du vieillissement mécanique.

3. Vieillissement macroscopique et des contacts entre particules

Pour comprendre l'origine physique du vieillissement, nous avons commencé par estimer les interactions entre les particules, en utilisant la théorie DLVO. Pour les forces ioniques utilisées, le potentiel d'interaction ne présente pas de barrières répulsives électrostatiques. Lorsque deux particules sont suffisamment proches l'une de l'autres, elles peuvent donc former des contacts solide-solide qui ne peuvent pas s'ouvrir sous l'effet de l'agitation thermique, du moins sur l'échelle de temps pendant laquelle nous observons le vieillissement macroscopique [5].

Pour caractériser ces contacts, nous avons effectué des expériences avec des pinces optiques, en utilisant la méthode de Pantina et Furst [8], qui consiste à assembler des bâtonnets de particules qui sont soumises à des tests de flexion trois points, comme illustré sur la Figure 3a.

L'analyse d'image nous permet d'accéder à la force de flexion f et à la déflexion de la poutre δ . Des courbes f en fonction de δ typiques sont tracées sur la Figure 3b. Pour les faibles valeurs du chargement, la force augmente linéairement avec la déflexion; cela confirme que (i) les particules forment des contacts solide-solide, et implique que (ii) ces contacts sont capables de supporter des couples. En effet, la forme de la poutre déformée est très bien décrite par l'équation d'Euler-Bernoulli (voir l'encadré de la Figure 3b, symboles noirs) caractéristique de la flexion des milieux curvilignes élastiques. La rigidité du contact peut être caractérisée par une constante, indépendante de la longueur de la poutre, $k_0 = 48 \kappa/a^3$, où κ est le module de flexion de la poutre. Comme le montre la Figure 3c, k_0 est une fonction croissante du temps, ce qui atteste que les contacts vieillissent. La rigidité k_0 est aussi essentiellement indépendante de I dans la gamme étudiée. Cet effet peut s'expliquer par la saturation de la charge portée par les particules de silice pour I > 0.1 M [6]. En utilisant ces données, nous pouvons démontrer que le vieillissement du module de cisaillement de la suspension est uniquement dû à l'augmentation progressive de k_0 . Cela est évident si l'on regarde la Figure 1a, où le module macroscopique, pour différentes suspensions,



Figure 3. (a) Test de flexion 3-points. (b) Courbes forcedéflection pour différents temps. (c) Rigidité en flexion fonction du temps. (d) Moment critique fonction du temps. (e) Moment critique fonction de la rigidité.

est reconstruit à partir de k_0 (voir cercles colorés). Cette propriété permet de proposer l'équation suivante pour le module de cisaillement G':

$$G' = \frac{S(\phi)}{a} k_0(a,t) \tag{1}$$

où *S* est un pré-facteur indépendant du temps et de *I* (dans notre gamme de concentrations en sel), caractérisant la microstructure.

Sur la Figure 3b, nous pouvons également observer que, lorsque la force appliquée atteint une valeur critique telle que le moment fléchissant maximal dans la poutre atteint une valeur critique M_c , des réarrangements occasionnés par le roulement relatif des particules adjacentes provoquent l'annulation de l'effort de flexion. Par ailleurs, à la fin de cette phase de réarrangement, la forme de la poutre est triangulaire, comme illustré dans l'encart de la Figure 3b avec des symboles clairs, ce qui signifie que les moments transmis aux contacts entre particules sont nuls. Les évolutions de M_c en fonction du temps sont tracées sur la Figure 3d. On observe que ces évolutions sont très proches de celles de k_0 , avec en particulier la même échelle de temps caractéristiques. De plus, comme pour le module élastique (Fig. 1a), nous montrons sur la Figure 1b que les évolutions temporelles de la contrainte seuil σ_y dépendent directement du vieillissement du moment critique M_c , ce qui permet d'écrire :

$$\sigma_y = \frac{Q(\phi)}{a^3} M_c(a,t) \tag{2}$$

où Q est, par analogie avec l'équation (1), un préfacteur indépendant du temps, qui caractérise la microstructure.

La remarquable corrélation entre les mesures microscopiques et macroscopiques constitue la preuve directe que le vieillissement mécanique de nos pâtes est déterminé uniquement par le renforcement des contacts.

On peut aussi montrer que la courbe maitresse de la Figure 1c peut être prédite en utilisant les équations (1) et (2). Tout d'abord, nous observons qu'il existe une relation entre k_0 et M_c . La Figure 3e indique que les données suivent une relation $M_c = m_c k_0^{\alpha}$, avec $\alpha = 0.47 \pm 0.1$ (ligne continue). Ensuite, nous constatons que, dans les équations (1) et (2), la dépendance globale vis-à-vis de la taille est déterminée par k_0 et M_c , c'est-à dire par la nature des contacts. Pour modéliser le rayon de contact a_c , nous utilisons la théorie d'adhésion de Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [9]. Elle prédit :

$$a_c = \left(\frac{3\pi a^2 W}{8E^*}\right)^{\frac{1}{3}} \tag{3}$$

où $E^* = \frac{E}{2(1-\nu^2)}$ est le module réduit (E = 30 GPa et

v = 0,17 désignant respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de la silice) et W l'énergie d'adhésion.

Pour une poutre de rayon a_c , le module de flexion est $\kappa = \pi E a_c^{4/4}$. En utilisant l'équation (1), nous obtenons $G' \sim S W^{4/3} a^{4/3}$. Pour σ_y , nous utilisons $M_c = m_c k_0^{\alpha}$, avec $\alpha \approx 1/2$. Cela implique que M_c est proportionnel à a_c^{2} , et donc à $a^{4/3}$. L'équation (2) devient $\sigma_y \sim Q W^{2/3} a^{-5/3}$. Puisque E et E^* sont des propriétés de la silice qui ne changent pas avec le temps, l'évolution de G' et σ_y est attribuée à une augmentation dans le temps de W, qui provient probablement d'un processus de condensation des silanols, un mécanisme généralement responsable du vieillissement de la friction dans la silice [10].

Enfin, on peut démontrer que les coefficients Q et S dans les équations (1) et (2) sont liés par la relation $Q \approx S^{1/2}$. En combinant toutes les relations obtenues, on obtient :

$$G'a^{4/3} = C(\sigma_y a^{5/3})^2$$
(4)

avec $C = 1,3 \ 10^{14} \ N^{-1}$. Dans un diagramme log-log, l'équation (4) prédit une relation linéaire entre *G* ' $a^{4/3}$ et $\sigma_y \ a^{5/3}$, avec une pente voisine de 2, en très bon accord avec les données expérimentales de la Figure 1c, pour lesquelles un fit direct donne 2,04 ± 0,15. Cet accord remarquable confirme expérimentalement notre prédiction pour la dépendance de *G* ' et σ_y avec la taille des particules et fournit ainsi un argument supplémentaire à notre explication du vieillissement.

4. Conclusions

Des résultats similaires ayant été obtenus avec des suspensions de particules de PMMA, nous concluons que ce processus de vieillissement par contact semble générique dans les suspensions denses et pourrait concerner toute une série de matériaux d'intérêt pratique, comme les ciments au jeune âge (avant la prise), les sédiments, la céramique, les boues d'épuration, les résidus miniers, etc. A terme, il serait donc possible de régler le vieillissement mécanique des matériaux dont on contrôle la formulation en adaptant la chimie de surface des particules ou encore de mieux prédire le comportement de matériaux naturels.

Remerciements

Je voudrais associer à ce travail X. Chateau, J. Fusier, J. Goyon et A. Lemaître, du laboratoire Navier, Ecole des Ponts, et E.M. Furst, du Department of Chemical and Biomolecular Engineering de l'Universite du Delaware (Newark, USA).

Références bibliographiques

[1] Coussot, P., Tabuteau, H., Chateau, X., Tocquer, L., Ovarlez, G. Aging and solid or liquid behavior in pastes. *J. Rheol.*, 50, 975–994 (2006).

[2] Mewis, J., Wagner, N.J. *Colloidal Suspension Rheology*, Cambridge Series in Chemical Engineering, Cambridge University Press (2011).

[3] Dibble, C.J., Kogan, M., Solomon, M.J. Structure and dynamics of colloidal depletion gels: coincidence of transitions and heterogeneity. *Phys. Rev. E.*, 74, 041403 (2006).

[4] Prasad, V., Semwogerere, D., Weeks, E.R. Confocal microscopy of colloids. *J. Phys. Cond. Matter*, 19, 113102 (2007).

[5] Bonacci, F., Chateau, X., Furst, E.M., Fusier, J., Goyon, J., Lemaître, A. Contact and macroscopic ageing in colloidal suspensions. *Nat. Mater.*, 19, 775–780 (2020).

[6] Fusier, J., Goyon, J., Chateau, X., Toussaint, F. Rheology signature of flocculated silica suspensions. *J. Rheol.*, 62, 753–771 (2018).

[7] Crocker, J.C., Grier, D.G. Methods of digital video microscopy for colloidal studies. *J. Colloid Interf. Sci.*, 179, 298–310 (1996).

[8] Pantina, J.P., Furst, E.M. Elasticity and critical bending moment of model colloidal aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 94, 138301 (2005).

[9] Derjaguin, B., Muller, V., Toporov, Y. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J. Colloid Interf. Sci.*, 53, 314–326 (1975).

[10] Li, Q., Tullis, T.E., Goldsby, D., Carpick, R.W. Frictional ageing from interfacial bonding and the origins of rate and state friction. *Nature*, 480, 233 EP (2011).

Caractérisation et modélisation du comportement thermomécanique des noyaux de fonderie durant la coulée

H. Bargaoui

MINES ParisTech, PSL Research University, MAT-centre des matériaux, UMR CNRS 7633, BP 87, 91003 Evry et Montupet, Usine de Laigneville, 3 rue de Nogent, 60290 Laigneville

Directeur de thèse : G. Cailletaud

Résumé : Les cavités intérieures des culasses d'aluminium sont réalisées à l'aide de noyaux de fonderie, qui sont constitués d'un mélange de silice et d'un liant résine. Durant la coulée, ils subissent des conditions thermomécaniques extrêmes et peuvent présenter des déformations qui induisent des défauts dimensionnels sur les pièces finales. Dans ce travail, on s'est d'abord concentré sur la caractérisation expérimentale du comportement des noyaux et du liant. Ensuite, un modèle de comportement thermomécanique a été développé. Une éprouvette technologique a été conçue et le modèle de comportement a été validé sous des chargements complexes durant la coulée.

Mots-clés : Noyau de fonderie, Liant résine, Coulée, Simulation par éléments finis, Modèle de comportement thermomécanique, Déformation.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Le noyau de fonderie est défini comme un matériau hétérogène formé de trois phases : une matrice réfractaire, un liant chimique résine et de l'air. De nombreux procédés et de liants polymères sont utilisés. Pour les culasses en aluminium, les fonderies ont opté pour le procédé « Cold-Box » ou « boite froide », étudié dans le présent travail. La fabrication du noyau se fait à température ambiante et le durcissement du liant est réalisé par injection de catalyseur amine sous forme gazeuse. Durant la coulée, le noyau est soumis à des conditions de chargement sévères (températures élevées, jusqu'à 450°C, vitesses élevées jusqu'à 200°C/min, pression métallo-statique...). La résine subit une dégradation thermique et une décomposition chimique [1]. Cela conduit à sa destruction et permet son extraction de la partie métallique solidifiée. Avec le développement de noyaux avec des formes fines et complexes, le contrôle de la déformation pendant la coulée devient un défi pour éviter les défauts dimensionnels, qui pourraient à terme générer des fuites ou des fissures prématurées pendant la vie du composant. Pour contrôler la déformation des noyaux, il faut d'abord disposer d'une caractérisation robuste de leurs propriétés thermiques et mécaniques, qui puisse être utilisée dans des calculs de structures simulant le flux du métal liquide, la solidification, les champs thermiques. Cette approche n'est pas encore pratiquée de façon complète dans l'industrie. Une revue de la bibliographie confirme que cette connaissance n'est que très parcellaire pour le moment [1, 2]. Néanmoins, il existe une base de données de matériaux faible dans la bibliographie et dans les logiciels commerciaux. En effet, le noyau a été, pendant des décennies, considéré comme un matériau non déformable dans la modélisation de la coulée de métaux. Les propriétés du noyau de fonderie et de la résine et le comportement thermomécanique global sont encore mal documentés. Le présent travail vise à caractériser et modéliser le comportement thermomécanique des noyaux de sable à liant chimique en étudiant les mécanismes de déformation et les paramètres qui en dépendent [1].

2. Matériau

Dans le noyau de fonderie, le liant représente 1% massique du sable. Il est formé d'un système à deux composants chimiques : le polyol (résine phénolique) et une résine de polyisocyanate dissous dans des solvants organiques. Le liant utilisé à Montupet Laigneville est une résine polyuréthane. Les informations sur le liant, sa composition ou ses propriétés sont limitées en raison des aspects confidentiels du fournisseur. Les observations MEB du noyau montrent que la résine de polyuréthane forme des

ponts entre les grains de sable, comme le montre la Figure 1. Une approche a été développée par Montupet pour la caractérisation du noyau, mais nous avons dû la revoir dans le cadre de ce travail à cause des limites de l'expérience utilisée. Nous avons proposé une nouvelle approche qui consiste à découpler l'étude du noyau de sable et du liant résine [1].



Figure 1. Microstructure d'un noyau de fonderie

3. Caractérisation expérimentale de la résine

Des essais de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) ont été effectués sur des échantillons de résine solide. Cette analyse a été appliquée au liant uniquement car il n'y a pas de transformation dans le sable de silice sous 450°C. Des analyses thermogravimétriques (TGA) ont été aussi pratiquées sur le liant. Les échantillons ont été chauffés en continu à différentes vitesses de chauffe, sous atmosphère d'azote. Les résultats montrent que la résine utilisée à Montupet est un polymère thermodurcissable qui subit un processus de dégradation thermique et une perte de masse en deux étapes pendant la chauffe. Durant la première, il y a une rupture de la liaison uréthane qui engendre une modification de la structure chimique, ainsi qu'une diminution de la force de la liaison, mais la résistance du polymère est persistante. Dans la deuxième, la partie phénolique de la résine se décompose rapidement en composés aromatiques et il y a donc une perte de résistance rapide. Des mécanismes de scissions aléatoires de la chaîne de polymère et de réticulation ont lieu. La température critique pour chaque étape est décalée avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. Des essais de DMA ont été pratiqués sous les mêmes conditions expérimentales. Les résultats montrent une dépendance du module élastique apparent avec la température et la vitesse de chauffe. Il y a une diminution avec la température, mais aussi une diminution avec une vitesse de chauffe plus élevée [2]. Cela suppose qu'une faible vitesse de chauffe donne lieu à une résine plus dure et à une structure plus solide. Cela est probablement dû aux phénomènes de réticulation supplémentaires. Au travers d'essais de traction sur la résine, une forte dépendance à la température est observée. Un durcissement du matériau est observé à 200°C, mais aussi avec un temps de maintien plus important à des températures isothermes. On suppose que cela est dû à la réticulation de la résine thermodurcissable [3]. Pour résumer, les résultats ont révélé une dépendance du comportement de la résine à la température, à la vitesse de chauffe et au temps de vieillissement. Au meilleur de nos connaissances, la relation entre les propriétés mécaniques et la vitesse de chauffe et le temps de maintien qui a été révélée dans notre étude n'a pas été précédemment abordée dans la bibliographie. On peut considérer en toute sécurité que le sujet du vieillissement chimique n'est pas aussi mature que le vieillissement physique. Le vieillissement chimique (pyrolyse) et son effet sur les propriétés du matériau est encore un sujet important qui n'a pas été entièrement étudié [1].

4. Caractérisation expérimentale du noyau de fonderie

Les essais de dilatométrie sur le noyau de sable présentent un comportement d'expansion/contraction thermique. Une expansion linéaire est observée entre la température ambiante et 220°C. Une contraction est ensuite obtenue en deux étapes. Elles correspondent aux deux étapes de décomposition de la résine identifiées. Un régime d'expansion linéaire est récupéré à des températures plus élevées. Les différents seuils, ainsi que l'amplitude de contraction, dépendent de la vitesse de chauffe. Des tests DMA de flexion en trois points effectués montrent que le module de Young apparent diminue avec l'augmentation de la température. Des tests de flexion en quatre points ont été effectués à différentes températures et vitesses de chauffe. Durant un cycle de chauffe suivi d'un maintien à une température constante, pour une charge fixe appliquée, une évolution de la flèche n'est observée que pendant la phase de chauffe. Lorsque la température devient constante, il y a une saturation rapide de la déformation. La valeur maximale atteinte semble dépendre de la température et probablement du stade de décomposition de la résine. La flèche est plus importante avec une vitesse de chauffe plus grande. Nous pensons que la dépendance à la vitesse de chauffe est directement liée au comportement de la résine. Une chauffe plus rapide conduit à des valeurs plus faibles du module élastique. Cela est probablement dû à un mécanisme de scission de chaîne qui provoque une perte de résistance, tandis que la réticulation à de faibles vitesses de chauffage donne lieu à une résine plus forte comme discuté auparavant. A hautes températures, les analyses de microscopie électronique à balayage montrent que la résine reliant les grains de sable est toujours présente et n'est pas complètement détruite [2]. La déformation globale du matériau est probablement due à des dommages internes survenant dans la résine, dûs à la dégradation thermique, impactant la réponse globale du noyau. Ce type de matériau se caractérise aussi par son comportement asymétrique en traction et en compression. Des histoires thermomécaniques avec des chargements cycliques ont été réalisés en appliquant une charge cyclique avec retournement de l'échantillon pendant l'essai. À notre connaissance, de telles configurations n'ont pas encore été testées dans la bibliographie. Les résultats montrent qu'une fois que l'échantillon est tourné, une déformation inverse se produit et tend, encore une fois, vers un état stationnaire en raison de la réticulation de la résine. Cette évolution peut être liée au fait que les ponts de résine initialement chargés en compression sont désormais chargés en traction, avec des conditions de température telles que la décomposition thermique et la réticulation sont toujours actives. Ces tests de chargement cyclique ont permis de déclencher les zones de compression et de traction [1]. Les résultats confirment que le noyau de sable ne se déforme qu'au cours d'un processus de décomposition thermique actif. Ces résultats renforcent l'hypothèse que l'on a émise que la structure globale du noyau dépend des propriétés de la résine.

5. Modélisation du comportement du noyau

Il existe dans la bibliographie des critères de plasticité qui peuvent être utilisés pour les géomatériaux où la déformation est régie par le glissement par friction et l'écrasement jusqu'à un état critique (Drucker-Prager, Cam-Clay..) [4]. Par ailleurs, des modèles ont été développés pour le sable vert de fonderie utilisé pour la réalisation de moules en sable. Les variables internes représentent clairement les phénomènes physiques révélés par les expériences. Cependant, le noyau est biphasique et les mécanismes de déformation ne sont pas les mêmes. Dans les moule en sable vert, il y a des effets de succion, une dégradation du carbone noir et de l'argile [1]. Dans notre cas, il existe des mécanismes physiques, chimiques et mécaniques couplés dans la résine qui doivent être pris en compte. Le formalisme utilisé pour développer le modèle peut être micromécanique ou phénoménologique macroscopique. Pour des raisons d'efficacité numérique, nous serons intéressés par la deuxième solution. Une hypothèse de petite déformation est adoptée. Le noyau de sable est supposé initialement isotrope. Les équations constitutives sont résumées ci-dessous et détaillées dans la référence [1]. Ce modèle a été implémenté dans le logiciel Zset et calibré sur la base des essais expérimentaux.

La déformation totale de décompose comme suit :

$$\varepsilon = \varepsilon^{e} + \varepsilon^{in} + \varepsilon^{th} \tag{1}$$

Le critère de plasticité prend en compte les invariants du tenseur des contraintes :

$$f(\sigma) = \sqrt{J^2 + \alpha_c (I_1 - P_0)^2} - \sigma_s$$
⁽²⁾

La déformation inélastique est formée de deux parties :

$$\boldsymbol{\varepsilon}^{in} = \boldsymbol{\varepsilon}^{res} + \boldsymbol{\varepsilon}^{vp} \tag{3}$$

La partie liée à la dégradation de la résine est donnée par :

$$\varepsilon^{res} = k_{res} \dot{\epsilon}_{m} - \frac{\frac{3}{2}s + \alpha_c (I_1 - P_0)I}{\sqrt{J^2 + \alpha_c (I_1 - P_0)^2}}$$
(4)

avec \dot{c}_{m} le taux de conversion de la résine, calculé de la manière suivante :

$$\dot{\boldsymbol{c}}_{\ldots} = \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{\zeta}_{i} \exp \frac{-E_{ai}}{RT} (1-\alpha_{i})^{n_{i}}$$
(5)

La déformation viscoplastique est donnée par :

$$\varepsilon^{vp} = \left(\frac{J(\sigma - X) - \sigma_{y}}{k}\right)^{n} \frac{\partial J}{\partial \sigma}$$
(6)

6.Validation sur une éprouvette technologique

Une éprouvette technologique a été conçue pour la validation du modèle. Un protocole expérimental a été mis en place et a permis de mesurer la déformation du noyau.



Figure 2. Comparaison entre le déplacement du noyau mesuré durant la coulée et le résultat numérique du modèle de comportement.

Le modèle développé a été utilisé pour le calcul de la déformation de l'éprouvette sous des chargements complexes. Les résultats présentés Figure 2 montrent que le modèle donne de bons résultats de l'évolution de la flèche durant la coulée.

7. Conclusion

Un protocole expérimental sur le noyau et le liant résine a été mis en place et a permis d'étudier les mécanismes de déformation. Un modèle de comportement capable de prendre en compte la viscosité du matériau, son endommagement et surtout son évolution en fonction du temps et de la température en raison de la dégradation thermique de la résine a été développé, calibré et validé sur une éprouvette technologique conçue à cet effet.

Références

[1] Bargaoui, H. *Modeling of the deformation of resin bonded foundry sand core during casting*. Thèse de doctorat, MINES Paris-Tech, PSL Research University (2019).

[2] Bargaoui, H., Azzouz, F., Thibault, D., Cailletaud, G. Thermomechanical behavior of resin bonded foundry sand cores during casting. *J. Mat. Proc. Technol.* 246, 30-41 (2017).

[3] Brinson, H.F., Brinson, L.C. *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*, Springer (2016).

[4] Azzouz, F. Modélisation du comportement thermohydro-mécanique d'un sable de fonderie. Thèse de doctorat. Université Paris VI (1995).

[Abridged English version]

Modeling and characterisation of the thermomechanical behavior of resin bonded foundry sand core during casting

The interior cavities of the aluminum cylinder heads are made using foundry sand cores, which are a mixture of silica sand and a resin binder. During casting, they are submitted to extreme loading conditions and can tend to deform. This may induce dimensional defects on the final parts. In this work, we first focused on the experimental characterization of the behavior of the sand core and the binder. Then, a thermomechanical behavior model was developed. A technological specimen was designed and used to validate the model under complex loadings during casting.

Matériaux thermoplastiques à base de biopolymère pour leur impression 3D par dépôt de fil fondu

L. Chaunier

INRAE, UR BIA, 44316, Nantes et Université de Nantes, Oniris, CNRS, GEPEA, UMR 6144, 44600 Saint Nazaire

Directeur de thèse : E. Leroy (GEPEA), co-directeur : D. Lourdin (BIA), co-encadrant : G. Della Valle (BIA)

Résumé : La fabrication additive (FA) ouvre des perspectives nouvelles pour la mise en forme de matériaux à base de polymères naturels et pour tirer parti de leurs propriétés intrinsèques, telles que comestibilité et biorésorbabilité. Nous montrons qu'une protéine du maïs, la zéine, plastifiée par 20% de glycérol, peut être mise en œuvre à l'état fondu et présente des propriétés thermorhéologiques compatibles avec un procédé d'impression 3D par dépôt de fil fondu (FA-DFF). Son comportement rhéofluidifiant et son aptitude à la fusion-adhésion sont similaires à ceux de polymères standards pour ce procédé, tels que l'ABS. Néanmoins, une réticulation due à l'agrégation thermique de la protéine à $T > 120^{\circ}$ C vient limiter sa mise en œuvre. Nous mettons alors en évidence qu'il est possible de pallier ce phénomène en modifiant le système d'alimentation-matière du procédé. Ceci permet d'obtenir des objets imprimés 3D, tels que des pastilles pharmaceutiques-modèles à structure poreuse ciblée, pour maitriser la cinétique de relargage d'un principe actif.

Mots-clés : Fabrication additive, Fusion-adhésion, Point de gel, Protéine végétale, Tension de surface.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

La fabrication additive (FA) regroupe un ensemble de procédés permettant d'obtenir des pièces couche-parcouche à partir d'un modèle numérique 3D. L'un des principaux procédés est le dépôt de fil fondu (FA-DFF) à partir de polymères thermoplastiques tels que l'ABS. Actuellement, des objets imprimés 3D fonctionnels sont visés, notamment dans le domaine pharmaceutique, pour le contrôle du relargage de molécules d'intérêt thérapeutique selon la structure poreuse donnée par le procédé [1]. La zéine, une protéine de stockage du maïs dont elle représente 5% du poids sec, est un biopolymère prometteur pour de telles applications [2]. C'est un coproduit de l'amidonnerie et on la retrouve dans le domaine pharmaceutique [3]. A l'état fondu, elle a un comportement rhéofluidifiant, mais son agrégation thermique peut entraîner une augmentation de viscosité, limitant sa mise en œuvre [4]. L'objectif de ce travail est de définir sa fenêtre d'ouvrabilité en FA-DFF, par l'étude de ses propriétés thermorhéologiques et de ses capacités d'adhésion.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériaux et caractérisation thermomécanique

La zéine brute et le glycérol ont été obtenus auprès de Sigma-Aldrich (Saint-Quentin Fallavier). Le matériau plastifié a été élaboré après ajout de 20% de glycérol par rapport à la masse de zéine (noté Z20Gly). Sa température de transition vitreuse a été déterminée en cellules étanches par analyse enthalpique différentielle (AED Q800, TA Instruments, Guyancourt ; $m_{\acute{e}chantillon} \approx 10 \text{ mg}$; 3°C.min⁻¹). Ses propriétés thermomécaniques ont été mesurées par analyse mécanique dynamique (ATMD ; DMA-50N, Metravib, Lyon). L'échantillon subit une sollicitation mécanique sinusoïdale imposée en traction à 1 Hz, de faible amplitude, $\varepsilon = 0,1\%$. La réponse en contrainte σ du matériau soumis simultanément à une cinétique de chauffage (3°C.min⁻¹) est enregistrée.

2.2 Evaluation du comportement rhéologique des fondus et extrusion des filaments

Les propriétés rhéologiques ont été déterminées en mode dynamique avec un rhéomètre rotatif (Haake MARS-III, Thermo Scientific, Karlsruhe, Allemagne) à déformation contrôlée, en géométrie plan-plan ($Ø_{plateaux} = 20 \text{ mm}$; entrefer $\approx 1 \text{ mm}$). Le suivi des propriétés rhéologiques a été réalisé à fréquence constante ($\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$) et lors de balayages en fréquence, après un chauffage rapide pour l'obtention de l'état fondu (20°C.min⁻¹), à une déformation dans le domaine viscoélastique linéaire ($\gamma_0 = 0,7\%$).

Un micro-mélangeur bivis (Haake Minilab, Thermo Scientific, Karlsruhe, Allemagne) a été utilisé pour la mise en œuvre des fondus par extrusion à 130°C ($Ø_{filtière} = 2 \text{ mm}$). Une électrovanne permet l'extrusion ou la recirculation du fondu (m = 7-8 g) dans un canal équipé de deux capteurs de pression, permettant d'évaluer la perte de charge et ainsi de mesurer une viscosité apparente η_a , calculée par le rapport de la contrainte de cisaillement τ sur la vitesse apparente de cisaillement j:

$$\tau = h \frac{\Delta P}{2L} \tag{1}$$

avec *h*, la hauteur du canal de recirculation (1,5 mm), *L*, la distance entre les capteurs de pression (64 mm) et ΔP , la chute de pression le long de la zone de recirculation [5].

La relation de Hagen-Poiseuille est appliquée pour obtenir la vitesse de cisaillement apparente ; déterminée d'après le débit volumique Q:

$$\frac{60}{wh^2} \tag{2}$$

avec w la largeur du canal de recirculation (10 mm).

La viscosité apparente du fondu peut alors être calculée :

$$\eta_a = \frac{\tau}{\frac{\tau}{1 + \frac{\tau}{2}}} \tag{3}$$

2.3 Cinétique de coalescence visqueuse

Le temps caractéristique de coalescence visqueuse de polymères thermoplastiques est un paramètre déterminant pour évaluer leur potentielle utilisation en FA-DFF [6]. Nous avons conçu et mis au point un dispositif expérimental, inspiré de ce procédé, pour acquérir des images pendant la fusion-adhésion de deux filaments extrudés placés en conditions isothermes (1 img/s ; Fig. 1).



Figure 1. Images de la fusion-adhésion de filaments extrudés à base de zéine (Z20Gly) à 130°C :
détermination de la longueur du front de fusion-adhésion (2x), du diamètre des filaments (2a), de l'enveloppe convexe autour des filaments et de l'angle de fusion-

adhésion θ .

L'analyse d'images permet la mesure du rayon des extrudés a(t) (initialement, $a_0 = 1$ mm) et du front de fusion-adhésion à l'étranglement x(t).

L'évolution de l'angle de fusion-adhésion $\theta(t)$, avec $\theta = \sin^{-1} \frac{x}{a}$, est aussi déterminée pour évaluer la dépendance à la température de la coalescence visqueuse et la qualité finale de la fusion-adhésion [7].

3. Résultats et discussion

3.1 Propriétés rhéologiques des fondus

La zéine plastifiée présente un comportement thermoplastique à 130°C : un fluide viscoélastique est obtenu dans le rhéomètre. Pour des temps de séjour courts à cette température (\approx 300 s), un balayage en fréquence montre une diminution de la viscosité complexe avec la fréquence angulaire, selon une loi puissance :

$$\eta^* = K \,\omega^{n-1} \tag{4}$$

avec K, l'indice de consistance ($K = 7 \ 10^3 \ Pa.s^n$) et n, l'indice d'écoulement (n = 0,54). Les valeurs de viscosité dynamique sont proches de celles de polymères standards en FA-DFF [5]. A partir du mélange pulvérulent initial, l'apparition du fondu est observable pendant le chauffage lorsque G'' > G', soit tan $\delta > 1$, à $T \approx 80^{\circ}$ C (Fig. 2a).

Une fois le plateau à 130°C atteint, G' et G'' diminuent et la viscosité complexe est de 2,5 kPa.s à l'obtention complète du fondu. Ensuite, une augmentation progressive des modules est observée et G' devient supérieur à G'', suggérant un phénomène de gélification qui est confirmé par des essais de balayages en fréquence (Fig. 2b).



Figure 2. (a) Evolution des propriétés rhéologiques de la zéine plastifiée (Z20Gly ; $\omega = 10 \text{ rad.s}^{-1}$) avec $|\eta^*|$ (- \mathbb{n} -), G' ([- \bullet -), G'' (- \mathbb{A} -) et tan δ (- \bullet -). (b) Evolution des facteurs d'amortissement, tan δ , pour la zéine plastifiée (Z20Gly) pendant le plateau à $T = 130^{\circ}$ C lors de balayages en fréquence à 0,628 rad.s⁻¹ (- \bullet -), 0,922 rad.s⁻¹

(-**-**-), 1,354 rad.s⁻¹ (-**\blacktriangle**-), 6,280 rad.s⁻¹ (-**\blacklozenge**-), 62,832 rad.s⁻¹ ¹ (-**\bigstar**-) et 291,640 rad.s⁻¹ (-**\blacklozenge**-).

Le temps de gel, estimé pour tan $\delta = 1$, est d'environ 40 minutes au plateau à 130°C. Au-delà, le module conservatif G' reste supérieur au dissipatif G". Nous avons montré que ce phénomène est dû à l'agrégation thermique de la protéine, notamment *via* la création de réticulations de type ponts disulfure [2, 5].

3.2 Propriétés thermomécaniques et temps caractéristique de coalescence visqueuse

La zéine est extrudée avec le micro-mélangeur bivis à 130°C pendant un temps court ($t_{extrusion} \approx 60-90$ s, avec $\eta_a \approx 1$ kPa.s), afin de limiter son agrégation thermique et l'augmentation importante de la viscosité du fondu qui l'accompagne au-delà de 5 minutes de recirculation.

La température de transition vitreuse des filaments ainsi obtenus est de l'ordre de 42°C et leur relaxation mécanique principale à $T_{\alpha} \approx 55$ °C est suivie de l'obtention d'un fondu rhéofluidifiant pour T > 80°C (Fig. 3). Au-delà de cette température, les mécanismes qui gouvernent la coalescence des filaments impliquent la tension de surface Γ (force



Figure 3. Propriétés thermomécaniques et temps caractéristique de coalescence visqueuse pour la définition de la fenêtre de dépôt en FA-DFF de la zéine plastifiée (Z20Gly).

motrice) et la viscosité η (force résistante) [6, 7].

Plusieurs modèles de fusion-adhésion ont été développés et appliqués à des polymères destinés à la FA-DFF, tels que l'ABS, notamment sur la base du modèle de Frenkel-Eshelby [6], mais seul celui proposé par Hopper [7] permet la prédiction fiable des cinétiques pour deux cylindres de rayons identiques.

Une solution numérique en est exprimée sous forme d'un tableau de valeurs représentant $\left(\frac{t}{t}, \frac{1}{\sqrt{2}}\right)$ en

fonction de
$$\left(\frac{x}{a_0}\frac{1}{\sqrt{2}}\right)$$
, où t_{vs} est le temps carac-

téristique de coalescence visqueuse $\left(\frac{a_0\eta}{\Gamma}\right)$, qui

gouverne la cinétique de fusion-adhésion. Par l'application des abaques représentant le modèle de Hopper, la mesure de l'angle de fusion-adhésion θ permet de déterminer le temps caractéristique de coalescence visqueuse (Fig. 3). Entre 120 et 130°C, la valeur de t_{vs} est proche de celle de l'ABS à sa température de mise en œuvre en FA-DFF ($t_{vs_ABS_240°C} \approx 41$ s) [6, 8]. Ainsi, nous montrons que la zéine plastifiée présente de bonnes capacités d'adhésion, dans une fenêtre relativement étroite de mise en œuvre à l'état fondu en FA-DFF : $120 \le T \le 130°C$.

Ces résultats conduisent *in fine* à l'impression 3D de pièces par extrusion-dépôt de zéine, telles que des pastilles pharmaceutiques-modèles à la structure poreuse contrôlée par le procédé (Fig. 4).



Figure 4. Dépôt de zéine plastifiée (Z20Gly) pour l'obtention de pastilles pharmaceutiques-modèles à matrice comestible ($Ø_{pastille_modèle} = 20 \text{ mm}, h_{pastille_modèle} =$ 4,8 mm ; *Impression 3D réalisée en partenariat avec ComposiTIC-IRDL, Ploemeur*).

3.3 Propriétés de relargage d'un principe actif depuis une matrice extrudée à base de zéine

Nous avons réalisé l'extrusion de filaments à base de zéine plastifiée par un Principe Actif-Liquide Ionique (P.A.-L.I.), [Lidocaïnum][Ibuprofénate] (synthétisé au laboratoire UTINAM, UMR CNRS 6213, Besançon), ajouté à une proportion pondérale de 20% par rapport à la zéine (noté Z20Lid) [9]. Nous avons alors suivi le relargage du principe actif par spectrométrie UV à $\lambda = 225$ nm, après immersion d'un filament en conditions physiologiques simulées (tampon PBS, pH 7.4, à 37°C).

Le relargage du P.A.-L.I. est progressif et plus d'une semaine est nécessaire pour la libération de 90 % de la quantité initialement présente dans le filament immergé (Fig. 5). Nous avons alors déterminé un coefficient de diffusion D de l'ordre de 3 10⁻¹³ m².s⁻¹, en utilisant un modèle tenant compte de la géométrie cylindrique de l'échantillon [10].



Figure 5. Suivi du relargage de [Lidocaïnum] [Ibuprofénate] à partir d'un filament extrudé (Z20Lid) placé en conditions physiologiques simulées (PBS, Ph 7.4, 37°C ; -◆-)

Dans des conditions expérimentales proches, des travaux réalisés avec le paracétamol comme P.A. inclus dans une matrice extrudée à base de zéine

donnent des valeurs de *D* beaucoup plus élevées, de l'ordre de 2 à 5 10^{-12} m².s⁻¹ avec une libération du P.A. plus rapide dans ce cas [11]. L'affinité entre la zéine et le liquide ionique que nous avons utilisé comme plastifiant est donc élevée et nous montrons ici l'intérêt de ce système Matrice / Principe Actif-Liquide Ionique pour envisager un relargage contrôlé depuis une pièce comestible résorbable.

4. Conclusion

Nous avons montré que la zéine plastifiée par le glycérol présente des propriétés rhéologiques et de surface du même ordre de grandeur que celles de polymères synthétiques standards en FA-DFF, à leurs températures respectives de mise en œuvre. Par ailleurs, en déterminant le temps caractéristique de coalescence visqueuse et son évolution avec la température, nous avons mis en évidence la fenêtre optimale pour le dépôt de la zéine plastifiée, entre 120 et 130°C. Enfin, nous avons montré que ce matériau est prometteur pour l'obtention de matrices comestibles à porosité spécifiquement conférée par le procédé d'impression 3D, permettant le relargage contrôlé de molécules d'intérêt thérapeutique.

Références

[1] Goyanes, A., Buanz, A.B.M., Basit, A. W., Gaisford, S. Fused-filament 3D printing (3DP) for fabrication of tablets. *Int. J. Pharm.*, 476, 88-92 (2014).

[2] Chaunier, L., Guessasma, S., Belhabib, S., Della Valle, G., Lourdin, D., Leroy, E. Material extrusion of plant biopolymers: Opportunities & challenges for 3D printing. *Add. Man.*, 20, 220-233 (2018).

[3] Corradini, E., Curti, P.S., Rubira, A.F., Muniz, E.C. Recent advances in food-packing, pharmaceutical and biomedical applications of zein. *Int. J. Mol. Sci.*, 15, 22438-22470 (2014).

[4] Madeka, H., Kokini, J.L. Effect of glass transition and cross-linking on rheological properties of zein. *Cereal Chem.*, 73, 433-438 (1996).

[5] Chaunier, L., Della Valle, G., Dalgalarrondo, M., Lourdin, D., Leroy, E. Rheology and structural changes of plasticized zeins. *Rheol. Acta*, 56, 941-953 (2017).

[6] Sun, Q., Rizvi, G.M., Bellehumeur, C.T., Gu, P. Effect of processing conditions on the bonding quality of FDM polymer filaments. *Rap. Prot. J.*, 14, 72-80 (2008).

[7] Hopper, R.W. Coalescence of two equal cylinders: results for creeping viscous plane flow driven by capillarity. *Com. Amer. Ceram. Soc.*, C262-C264 (1984).

[8] Chaunier, L., Della Valle, G., Lourdin, D., Réguerre, A.-L., Cochet, K., Leroy, E. Viscous sintering kinetics of biopolymer filaments extruded for 3D printing. *Polym. Test.*, 77, 105873 (2019).

[9] Jouannin, C., Tourne-Peteilh, C., Darcos, V., Viau, L. Drug delivery systems based on pharmaceutically active ionic liquids and biocompatible poly(lactic acid). *J. Mat. Chem. B*, 2, 3133-3141 (2014).

[10] Peppas, N. A., Brannon-Peppas, L. Water diffusion and sorption in amorphous macromolecular systems and foods. *J. Food Eng.*, 22, 189-210 (1994).

[11] Bouman, J., Belton, P., Venema, P., van der Linden, E., de Vries, R., Qi, S. The development of direct extrusion-injection moulded zein matrices as novel oral controlled drug delivery systems. *Pharm. Res.*, 32, 2775-2786 (2015).

[Abridged English version]

Thermoplastic materials based on biopolymer for their 3D printing by material extrusion

Additive manufacturing opens perspectives for the processing of materials based on natural polymers, to exploit their intrinsic properties such as edibility and bioresorbability. We show that zein, a corn protein, plasticized by 20% glycerol, is melt processable with thermorheological properties compatible with 3D printing by molten Material Extrusion (AM-ME). Its shear thinning behaviour and fusion-bonding ability are similar to those of standard polymers. However, a progressive crosslinking due to thermal aggregation at T > 120°C limits its processing-window by AM-ME. We put in evidence that this issue can be addressed by modifying the feeding system of the process, allowing 3D printing parts, as model-pharmaceutical tablets with a controlled porous structure, to control the release of an active ingredient.

Gouttes de fluides complexes tombant dans un bain liquide : impact, relaxation et gélification

J. Godefroid

Laboratoire SIMM, ESPCI Paris PSL et Saint-Gobain Research Provence, Cavaillon

Directrice de thèse : C. Monteux (SIMM, ESPCI)

Résumé : Faire tomber des gouttes de solutions d'alginate dans un bain d'ions calcium est une technique robuste pour produire des billes gélifiées, dont les applications fleurissent dans de nombreux domaines. Ce procédé de « dripping » repose sur la réticulation électrostatique des chaînes d'alginate par les ions calcium, donnant naissance à un gel physique rigide. Les nombres de Reynolds et de Weber, caractérisant la compétition entre les forces d'inertie, de dissipation visqueuse et de tension de surface, sont connus pour influencer la forme finale des billes. En effet, l'énergie cinétique tend à favoriser l'étalement des gouttes à l'impact, alors que la viscosité et la tension de surface de la goutte tendent à limiter cette déformation. Cependant, il y a très peu d'études sur la dynamique de déformation de gouttes impactant un bain liquide. Dans ces travaux, nous utilisons une caméra rapide afin d'étudier l'évolution de la forme de gouttes de suspensions alginate-céramique impactant un bain d'ions calcium. Nous observons tout d'abord que la goutte s'étale à l'impact, puis relaxe vers une forme plus sphérique au fur et à mesure de sa gélification dans le bain. Comme attendu, l'élongation maximale des gouttes est d'autant plus grande que la vitesse d'impact est importante et que la viscosité de la goutte est faible. L'effet de la concentration en calcium dans le bain est moins intuitif. Lorsque celle-ci augmente, la déformation maximale de la goutte à l'impact décroît et sa relaxation vers une forme sphérique est plus rapide. Nous montrons que la gélification de la goutte s'accompagne d'un phénomène de synérèse : la surface extérieure de la goutte commence à gélifier et se contracte en expulsant de l'eau. Par conséquent, cette membrane de gel est sous tension élastique, ce qui entraîne la relaxation de la capsule. Nous identifions également les freins de cette relaxation, expliquant pourquoi les billes s'arrêtent de relaxer avant d'atteindre la sphère parfaite et avant d'être totalement gélifiées.

Mots-clés : Goutte, Encapsulation, Gel, Fluide complexe, Rhéologie, Impact

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les billes de céramique sont utilisées dans de nombreux domaines et pour des applications diverses (support de catalyse, roulement à bille, charge minérale pour améliorer les propriétés mécaniques de certains matériaux) et peuvent être fabriquées par différentes techniques (granulation, moulage, dripping). Saint-Gobain cherche à produire des billes monodisperses et sphériques, c'est pourquoi le dripping (technologie d'encapsulation par l'alginate) est apparu comme un procédé de choix.

Le processus d'encapsulation consiste à emprisonner une ou plusieurs substances au sein d'un matériau enrobant semi-perméable, donnant naissance à une bille ou une capsule. Depuis les années 1930, ces objets ont connu un essor important dans de nombreux domaines (pharmaceutique, cosmétique, textile, agroalimentaire, biologie) [1–4]. Il existe un grand nombre de polymères adaptés à l'encapsulation, mais l'alginate représente un candidat idéal pour toutes les applications citées ci-dessus. En effet, c'est un polysaccharide naturel et biocompatible, issu des algues brunes marines. C'est un copolymère à blocs composé de deux monomères : le β -D-mannuronate (bloc M) et le α -L-guluronate (bloc G). En raison de la présence de groupements carboxylates, l'alginate est un polyélectrolyte capable de former un gel physique en présence d'ions divalents tels que les ions Ca²⁺.

Lors du procédé de « drip casting », une goutte de solution d'alginate tombe dans un bain contenant des ions calcium et commence aussitôt à gélifier, permettant ainsi d'encapsuler la/les substance(s) présente(s) initialement dans la solution. De nombreux articles étudient empiriquement l'influence de la composition de la solution et de certains paramètres d'expérience sur la forme finale des billes d'alginate [2, 3]. En revanche, aucun, à notre connaissance, ne s'intéresse aux dynamiques d'impact et de relaxation de ces systèmes, et encore moins lorsqu'ils sont composés de particules (ZrO₂ ici). L'objectif de cette étude est de comprendre les mécanismes physicochimiques intervenant tout au long du procédé (depuis la formation des gouttes jusqu'à l'obtention de billes entièrement gélifiées), afin de contrôler la forme finale des billes. Pour ce faire, nous avons étudié séparément le comportement des gouttes à l'impact et durant la relaxation.

2. Matériel et méthodes

2.1 Matériaux

L'alginate de sodium utilisé dans cette étude est fourni par AGI. Sa masse molaire, caractérisée par chromatographie d'exclusion stérique, est de $M_w = 250 \text{ kg/mol}$ (avec un indice de polydispersité de 1,7) et son rapport G/M, donné par la RMN du proton, vaut 0,55.

Le but du procédé de dripping étant de former des billes de zircone, nous ajoutons des particules de ZrO₂, non sphériques, préalablement broyées jusqu'à une taille environ égale à 200 nm et de surface spécifique 11 m²/g, à la solution d'alginate. Pour éviter l'agglomération et donc la sédimentation des grains de zircone, un agent dispersant commercial (polyacrylate d'ammonium, $M_w = 4,5$ kg/mol) est utilisé.

Le bain de récolte des billes alginate- ZrO_2 est constitué de chlorure de calcium hexa-hydraté 98% (de Sigma-Aldrich). La teneur du bain en Ca²⁺ varie de 0 à 158 g/L.

Tout au long de l'étude, la quantité de zircone dans la suspension est gardée constante, égale à 40%m, et nous faisons varier la concentration en alginate. Dans la suite de cet article, nous étudierons trois suspensions principales, résumées dans le Tableau 1.

Suspensions	[ZrO ₂]	[Alginate]	[Alginate] en
			phase
			aqueuse
А	40%m	0,8%m	13,1 g/L
В	40%m	0,4%m	6,6 g/L
С	40%m	1,6%m	26,2 g/L

Tableau 1. Compositions des suspensions étudiées.

3.2 Méthodes expérimentales

Un schéma explicatif du procédé de dripping est illustré en Figure 1. Nous observons le comportement des gouttes à l'impact et durant leur relaxation à l'aide d'une caméra rapide.



Figure 1. Procédé de dripping. La buse utilisée a pour diamètre intérieur 375 µm.

La caractérisation rhéologique des suspensions est cruciale car, tout au long du procédé de dripping, celles-ci sont sollicitées de différentes manières. Elles subissent tout d'abord un cisaillement important à travers la buse ($\zeta = 35 - 350 \text{ s}^{-1}$) pour former une goutte, puis cette goutte relaxe lors de sa chute dans l'air. Ensuite, au moment de l'impact, celle-ci subit à nouveau des taux de cisaillement élevés ($\zeta = 200 - 1000 \text{ s}^{-1}$), provoquant son élongation. Enfin, après avoir traversé l'interface, la capsule gélifie et son cœur se retrouve au repos. Les mesures rhéologiques sont réalisées avec un rhéomètre AR-G2 (TA Instruments), en géométrie cône-plan (cône en acier de 40 mm de diamètre et d'angle 2°).

3. Rhéologie des suspensions alginate-ZrO₂

Contrairement aux solutions d'alginate seul ayant un caractère newtonien, les suspensions d'alginatezircone ont un comportement fortement rhéofluidifiant comme nous pouvons le voir dans la Figure 2.



Figure 2. Comparaison des courbes d'écoulement d'une solution d'alginate à 13,1g/L et de la suspension A.

De plus, la suspension alginate-ZrO₂ présente un seuil d'écoulement et peut être décrite par le modèle de Herchel-Bulkley, où la contrainte σ s'écrit en fonction du taux de cisaillement ; comme suit : $\sigma = \sigma_0 + K_i^{m}$ (avec σ_0 la contrainte seul, K la consistance et m l'exposant de la loi puissance). Comme décrit dans la Figure 3, plus la concentration en alginate est importante, plus la suspension est visqueuse (K augmente) et plus le seuil σ_0 est grand.

Nous attribuons l'existence de ce seuil au phénomène de déplétion [5], intervenant lors de l'ajout de longues chaînes d'alginate à une suspension de ZrO₂, provoquant l'agglomération des grains de zircone et créant ainsi un gel colloïdal. En cisaillant fortement ces suspensions, la structure de gel est détruite, donnant lieu à une baisse considérable de la viscosité.



Figure 3. Effet de la concentration en alginate sur les courbes d'écoulement. Lignes pointillés : modèles de Herschel-Bulkley associés.

4. Impact des gouttes

Une fois formulées, les suspensions sont introduites dans le montage de dripping afin de former des billes de gel alginate-zircone. Nous visualisons tout d'abord la dynamique d'impact des gouttes (Fig. 4).



Figure 4. Séquence d'images : goutte de suspension A impactant un bain de chlorure de calcium à 158 g/L.

Nous observons que, dès la goutte entre en contact avec le bain, elle s'étale jusqu'à un étalement maximal que l'on note D_{max} . Celui-ci dépend de plusieurs paramètres. Il existe très peu d'articles décrivant l'impact de gouttes liquides sur des bains liquides, et encore moins lorsqu'il s'agit de gouttes de suspensions nonnewtoniennes qui solidifient au moment de l'impact. Nous nous sommes donc reportés à des cas plus modèles étudiés dans la bibliographie [6–8]. Par exemple, Clanet et al. [8] ont prédit l'étalement maximal de gouttes newtoniennes impactant une surface solide. Ils ont identifié deux cas limites.

Dans le régime inertiel, où la viscosité de la goutte est négligée, l'énergie cinétique $\rho D_0{}^3 U_0{}^2$ s'équilibre avec l'énergie de surface $\gamma D_{max}{}^2$ pour aboutir, en ordre de grandeur, à la loi de proportionnalité :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \propto W e^{\frac{1}{4}}$$
(1)

où We, nombre de Weber, désigne le rapport entre les forces inertielles et surfaciques. Plus l'énergie cinétique initiale est élevée, plus la goutte se déforme.

Dans le cas où la viscosité de la goutte η est non négligeable, nous entrons dans le régime visqueux, où le bilan énergétique s'établit entre l'énergie cinétique et les dissipations visqueuses $\eta_{i_{non}}$ (avec i_{non}) le taux de cisaillement effectif ressenti par la goutte à l'impact et *h* la hauteur de la goutte aplatie). L'étalement D_{max} obéit alors à la relation :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \propto \mathrm{Re}^{\frac{1}{5}} \tag{2}$$

où Re est le nombre de Reynolds, rapport entre les forces inertielles et visqueuses. Dans le cas d'une goutte de fluide à seuil, de viscosité décrite par la loi $\eta = K_i^{-m-1}$, Luu et Forterre [9] ont montré qu'il était possible de définir un nombre de Reynolds généralisé $\operatorname{Re}_m = \rho D_0^m U_0^{2-m}/K$. L'équation (2) donne alors :

$$\frac{D_{max}}{D_0} \propto \operatorname{Re}_m^{\frac{1}{2m+3}}$$
(3)

Nous avons observé l'impact de gouttes de suspension A, B et C avec des vitesses initiales variant de 0,6 m/s à 2,0 m/s sur un bain de chlorure de calcium, ainsi que sur une surface solide en PMMA. Toutes nos données sont regroupées sur un seul graphique, présenté dans la Figure 5.

De manière intéressante, nous notons que les étalements de gouttes sur le bain gélifiant et sur une surface solide peuvent être décrits par la même loi de comportement en $\text{Re}_m^{1/(2m+3)}$. Par conséquent, les propriétés rhéologiques des suspensions, aux taux de



Figure 5. Etalement maximal des gouttes de suspensions A, B et C en fonction du nombre de Reynolds généralisé Re_m. Impacts sur des bains de différentes concentrations en Ca²⁺ et sur un solide PMMA.

cisaillement effectifs $f_{i,j}$, sont le principal paramètre influençant la déformation des gouttes à l'impact.

5. Relaxation des gouttes

5.1 Observations expérimentales

Après l'étape d'étalement à l'impact, nous observons une phase de relaxation des gouttes. Ce phénomène est bien connu dans la littérature dans le cas d'impacts de gouttes sur une surface solide ou dans un fluide non miscible [10]. Dans les deux cas, la tension de surface de la goutte est responsable de sa relaxation vers une forme sphérique. En général, pour une goutte liquide immergée dans un autre liquide, cette rétraction suit une loi exponentielle avec un temps caractéristique proportionnel au temps capillaire τ_{cap} dépendant du rapport des viscosités de la goutte et du fluide, de la taille de la goutte et de sa tension de surface [11]. Ainsi, plus la tension de surface de la goutte est élevée, plus celle-ci reviendra rapidement vers sa forme sphérique initiale.

Afin de nous rapprocher des conditions connues dans la bibliographie, nous avons analysé l'impact d'une goutte de suspension A sur un bain d'huile. Comme illustré dans la Figure 6a, la goutte a rapidement retrouvé une forme sphérique et cette relaxation suit



Figure 6. Séquence d'images montrant l'évolution de la forme d'une goutte de suspension A tombant dans (a) un bain d'huile (Ethyl Hexanoate), (b) un bain d'eau MilliQ et (c) un bain de chlorure de calcium à 158 g/L.

bien une loi exponentielle. Ensuite, si nous faisons tomber une goutte de suspension A dans un bain d'eau MilliQ sans Ca^{2+} , nous remarquons qu'elle s'étale à l'impact, puis se désintègre et se dissout (Fig. 6b), ce qui signifie qu'il n'y a pas de réelle tension de surface entre la goutte et le bain aqueux. En revanche, lorsque l'on met la goutte en présence d'ions calcium (Fig. 6c), celle-ci relaxe vers une forme plus sphérique et cette relaxation est d'autant plus rapide que le bain est concentré en Ca^{2+} . Malgré l'absence de tension de surface, les gouttes d'alginate-zircone relaxent et cette relaxation semble liée à la présence d'ions Ca^{2+} et donc à la gélification.

5.2 Hypothèse pour l'origine de la relaxation

Pour comprendre l'origine du phénomène de relaxation, il faut s'intéresser plus précisément au mécanisme de gélification de l'alginate. Expérimentalement, nous avons mis en évidence que la gélification des gouttes s'accompagne d'un phénomène d'expulsion d'eau, connu sous le nom de synérèse [12, 13]. Ce processus a été identifié dans plusieurs systèmes agroalimentaires mais n'a jamais été étudié de manière quantitative et ses origines demeurent assez floues.

Dans ce travail, nous avons montré par analyse d'images et par suivi de masse au cours du temps que les capsules gélifient en expulsant de l'eau, et donc, en diminuant de volume (Figs. 7a et 7b). Plus précisément, à l'échelle microscopique, lorsque les chaînes d'alginate sont en contact avec des ions divalents (Ca^{2+} ici), ceux-ci réticulent rapidement les chaînes qu'ils rencontrent. Ensuite, les chaînes réticulées se rassemblent du fait de leur affinité préférentielle, ce qui provoque l'expulsion d'eau de la membrane de gel en formation.



Figure 7. (a) Schéma explicatif de la synérèse : contraction du gel et expulsion d'eau. (b) Visualisation du flux d'eau sortant par caméra rapide.

Ainsi, lorsqu'une goutte de suspension impacte le bain, elle se déforme tout en commençant à gélifier. Une membrane de gel se forme donc tout autour de la goutte, comme illustré en gris sur le schéma de la Figure 7c. Cette membrane expulse de l'eau par synérèse et diminue donc de volume alors que le cœur de la capsule reste liquide et incompressible. Par conséquent, toute la membrane gélifiée se retrouve en tension. Cette tension d'origine élastique a le même effet qu'une tension de surface : elle cherche à diminuer le gradient de courbure à l'interface de la goutte en la rendant plus sphérique. La capsule relaxe donc pour passer d'une ellipse déformée à un sphéroïde (comme vu précédemment sur les images de la Figure 6c).

5.2 Quantification du moteur de la relaxation

En pesant des billes légèrement plus grandes (de rayon 1,6 mm) au cours de leur gélification, nous pouvons quantifier ce phénomène de synérèse. Sur la Figure 8a, nous traçons la perte de masse (en %) d'une capsule en fonction du temps et nous remarquons un effet de la quantité d'ions Ca^{2+} dans le bain. Plus le bain est concentré, plus la perte de masse arrive tôt. Nous notons néanmoins une légère augmentation de la masse de la capsule immergée dans le bain faiblement concentré en calcium ([Ca²⁺] = 5 g/L) aux temps courts. Ceci peut s'expliquer par la pression osmotique due à la différence de concentration en ions à l'intérieur de la goutte (Na⁺, NH4⁺) et à l'extérieur de la goutte (Ca²⁺). Une fois que la gélification a permis de former une couche de gel





l'épaisseur de la membrane gélifiée d'une goutte de suspension A impactant trois bains de chlorure de calcium différents à 1,4 m/s.

suffisamment dense, la synérèse prend le dessus et la bille décroît de volume.

En parallèle, nous suivons par caméra rapide la relaxation de la capsule sur une vingtaine de secondes, ce qui nous permet de tracer l'évolution de son rapport d'aspect (AR = grand axe/petit axe) au cours du temps (Fig. 8b). Une goutte de suspension A

impactant les bains à même vitesse (1,4 m/s) s'étale de la même manière à l'impact, ce qui se traduit par des rapports d'aspect identiques à temps très court. Cependant, à l'image de la précédente observation sur la perte de masse, la relaxation de la bille est plus rapide lorsque le bain est plus concentré en ions Ca²⁺, ce qui renforce notre hypothèse que la synérèse est bien le moteur de la relaxation.

Notons T la tension élastique dans la membrane gélifiée de la goutte, responsable de la relaxation de celle-ci. T dépend du module élastique du gel E, de l'épaisseur gélifiée h et de la déformation de la goutte par synérèse, que l'on note ε_0 . Le module élastique du gel a été évalué, en ordre de grandeur, par compression immergée de cylindres : $E \approx 50$ kPa. L'épaisseur gélifiée h(t) a pu être mesurée au cours du temps (Fig. 8c) par analyse d'images après découpe des capsules à la lame de rasoir, comme illustré dans l'insert. Les courbes montrent bien que le front de gélification avance plus rapidement dans le cas d'un bain fortement concentré en calcium. Cependant, expérimentalement, il est impossible de mesurer haux temps courts (au tout début de la relaxation, i.e. t_i $\approx 20 \text{ ms} - 0.2 \text{ s}$). Nous écrivons donc les équations de diffusion des ions Ca²⁺ dans la bille en coordonnées sphériques avec un coefficient de diffusion D_{Ca} en paramètre ajustable. Sous Matlab, nous traçons ensuite les courbes h(t) obtenues pour les différentes conditions initiales (les trois concentrations en Ca^{2+}) et parvenons à superposer les modèles à nos données pour $D_{Ca} \approx 3.0 \ 10^{-10}$ - 3.5 $10^{-10} \ \text{m}^2/\text{s}$, ce qui est cohérent avec les valeurs de coefficient de diffusion des ions calcium dans l'eau d'après la bibliographie. Pour $[Ca^{2+}] = 158$ g/L, on trouve $h(t_i) \approx 2 - 10 \ \mu m$. Enfin, pour estimer la déformation ε_0 nous utilisons les données de pertes de masse (Fig. 7a). Une bille gélifiant dans le bain concentré à 158 g/L perd environ 10% de sa masse, ce qui correspond à une perte de volume de 15% à l'état final. Nous faisons l'hypothèse que, dès que la membrane commencer à gélifier, elle se met à son état d'équilibre (i.e. avec une perte de volume de 15% et un module élastique égal à celui que l'on a mesuré macroscopiquement sur des gels cylindriques totalement gélifiés). Ainsi, $\varepsilon_0 \approx \frac{1}{3} \frac{\delta V}{V_0} \approx 5\%$. On trouve donc $T \approx 5 - 25$ mN/m,

ce qui est du même ordre de grandeur qu'une tension de surface typique entre deux liquides.

Cette tension élastique donne lieu à un gradient de pression à l'intérieur de la capsule, qui provoque le flux de matière des extrémités vers les pôles, entraînant ainsi la relaxation de la capsule (Fig. 9). Ce gradient de pression peut se calculer comme suit :



Figure 9. Schéma explicatif du gradient de pression induit par la tension élastique dans la membrane gélifiée.

5.3 Arrêt de la relaxation

Nous avons observé la relaxation des capsules et mesuré leur changement de forme à travers les courbes AR(t). Mais si nous regardons la Figure 8b de manière plus précise, nous remarquons que la relaxation s'arrête pour un rapport d'aspect final supérieur à 1, i.e. avant que la bille ne soit parfaitement sphérique. Dans le cas de la capsule de suspension A gélifiant dans un bain de calcium à 158 g/L, nous voyons que la relaxation s'arrête à t = 10 s avant que la bille ne soit totalement gélifiée. Différentes contraintes peuvent s'opposer à la relaxation, nous allons les énumérer ci-après.

Tout d'abord, nous pouvons penser à la contrainte liée aux dissipations visqueuses $\sigma_{visq} \square = 2 \approx 1-10$ Pa. Elle freine la relaxation mais n'explique pas son arrêt avant la sphère. Une deuxième possibilité serait la contrainte seuil, mais, dans notre cas, elle est très faible ($\sigma_0 \approx 0.4$ Pa). Au vu de la densité des particules de zircone ($d \approx 6$), nous pouvons calculer la contrainte liée à la gravité s'appliquant sur la bille au cours de sa relaxation. Elle peut s'écrire : $\sigma_g \approx \Delta \rho g b \approx 4$ Pa (avec $\Delta \rho$ la différence de densité entre le bain et la goutte et b la hauteur de la goutte déformée pendant sa relaxation). Nous trouvons donc que la gravité a un effet non négligeable et peut contribuer à l'arrêt de la relaxation. Néanmoins, en dernier lieu, nous pouvons calculer la contrainte de flexion de la membrane gélifiée : $\sigma_{bend} \approx Eh^3 \frac{\delta R}{R_0^4}$. On voit que celle-ci varie proportionnellement à h^3 , donc plus le front de gélification avance, plus la contrainte de flexion est

cation avance, plus la contrainte de flexion est importante. Si nous la comparons au gradient de pression moteur de la relaxation, nous remarquons que σ_{bend} \Box pour une épaisseur $h_c \approx 150 - 160$ µm, ce qui correspond bien à h(t = 10 s) d'après le modèle h(t) établi dans la Figure 8c. En réitérant ce raisonnement pour les bains de calcium à 15,8 g/L et 5 g/L, nous trouvons que la capsule arrête de relaxer sa forme pour la même épaisseur de gel. Par conséquent, il existe une épaisseur critique, de l'ordre de 155 μ m, à partir de laquelle la capsule arrête de relaxer.

5.4 Simulations numériques

Afin de vérifier notre hypothèse sur le moteur de la relaxation, nous avons réalisé des simulations numériques. Nous avons considéré un ellipsoïde en 2D. La principale difficulté du problème réside dans le fait qu'il faut prendre en compte la gélification du matériau (i.e. sa transformation de l'état liquide à l'état solide) avec l'avancée des ions calcium par diffusion. Pour ce faire, nous avons fait le choix de considérer un matériau viscoélastique qui possède un module 100 fois plus élevé et un temps de relaxation 20 fois plus grand lorsqu'il passe de sa forme « liquide » à sa forme « solide ». Un modèle standard de diffusion est implémenté pour décrire l'entrée des ions Ca²⁺ dans la capsule et le phénomène de synérèse est pris en compte en considérant une pré-contrainte proportionnelle à la concentration du bain en ions calcium.



Figure 10. Simulations numériques : relaxation de l'ellipsoïde entre l'état initial (T=0) et l'état final (T=0). Toutes les grandeurs sont sans dimension.

La Figure 10 illustre les résultats des simulations numériques. Nous obtenons une relaxation visible (i.e. un changement de forme de la bille), avec une contrainte maximale dans la membrane gélifiée, ce qui est cohérent avec notre hypothèse de tension élastique dans la membrane. De plus, nous observons l'arrêt de la relaxation pour une bille qui n'est pas totalement gélifiée (les ions Ca^{2+} n'ont pas encore atteint le cœur) et qui n'est pas totalement sphérique, ce qui est en accord avec nos observations expérimentales.

6. Conclusion

Le procédé de dripping est largement utilisé pour fabriquer des billes de gel, mais aucune étude dans la bibliographie n'est basée sur la dynamique de déformation de gouttes de suspensions complexes (alginate-particules), gélifiant dans un bain de calcium. A l'aide d'une caméra rapide, nous avons pu suivre la déformation des gouttes à l'impact, ainsi que leur relaxation vers une forme plus sphérique. Le comportement à l'impact est principalement dicté par le nombre de Reynolds, c'est-à-dire par les propriétés rhéologiques des suspensions aux taux de cisaillement élevés subis à l'impact et par la vitesse d'impact des gouttes. Après l'étape d'étalement à l'impact, nous avons pu analyser la phase de relaxation des gouttes. Contrairement aux cas typiques étudiés dans la littérature, la relaxation des gouttes n'est pas liée à leur tension de surface (quasi nulle ici) mais à un phénomène de synérèse accompagnant la gélification. L'expulsion d'eau par synérèse entraîne la création d'une tension élastique dans la membrane gélifiée de la goutte, entraînant un gradient de pression à l'intérieur de la goutte, responsable de la relaxation macroscopique de celleci. Au fur et à mesure que le front de gélification avance, la contrainte de flexion de la membrane augmente, ce qui entraîne un blocage de la relaxation pour une certaine épaisseur critique de gel, expliquant ainsi la forme finale allongée des billes.

7. Remerciements

E. Barthel et C. Monteux du Laboratoire SIMM (ESPCI) et D. Bouttes de Saint-Gobain Research Provence ont participé à ce travail. Je voudrais remercier chaleureusement Anselmo Soeiro Pereira et Rudy Valette pour leur aide dans la modélisation de l'impact de gouttes non-newtoniennes sur un bain liquide (résultats non montrés ici par manque d'espace). Ces résultats ont permis de renforcer la comparaison entre la tension élastique due à la synérèse et la tension de surface typique d'une goutte dans un fluide non miscible. Ils feront l'objet d'un article (en cours d'écriture).

8. Références

[1] K.I. Draget, G. Skjåk-Bræk, O. Smidsrød, Alginate based new materials, *Int. J. Biol. Macromol.*, 21, 47-55 (1997).

[2] E.S. Chan, B.B. Lee, P. Ravindra, D. Poncelet, Prediction models for shape and size of Ca-alginate macrobeads produced through extrusion–dripping method, *J. Coll. Inter. Sci.*, 338, 63-72 (2009). [3] B.B. Lee, P. Ravindra, E.S. Chan, Size and Shape of calcium alginate beads produced by extrusion dripping, *Chem. Eng. Technol.*, 36, 1627-1642 (2013).

[4] N. Bremond, E. Santanach-Carreras, L.Y. Chu, J. Bibette, Formation of liquid-core capsules having a thin hydrogel membrane: liquid pearls, *Soft Matter*, 6, 2484 (2010).

[5] T.B.J. Blijdenstein, E. van der Linden, T. van Vliet, G.A. van Aken, Scaling behavior of delayed demixing, rheology, and microstructure of emulsions flocculated by depletion and bridging, *Langmuir*, 20, 11321-11328 (2004).

[6] S. Chandra, C.T. Avedisian, On the collision of a droplet with a solid surface, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 432, 13-41 (1991).

[7] C. Josserand, S.T. Thoroddsen, Drop impact on a solid surface, *Annu. Rev. Fluid Mech.*, 48, 365-391 (2016).

[8] C. Clanet, C. Béguin, D. Richard, D. Quéré, Maximal deformation of an impacting drop, *J. Fluid Mech.*, 517, 199-208 (2004).

[9] L.H. Luu, Y. Forterre, Drop impact of yield-stress fluids, *J. Fluid Mech.*, 632, 301-327 (2009).

[10] G.I. Taylor, The formation of emulsions in definable fields of flow, *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.*, 146, 501-523 (1934).

[11] S. Assighaou, L. Benyahia, Universal retraction process of a droplet shape after a large strain jump, *Phys. Rev. E*, 77, 036305 (2008).

[12] C.J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego, CA 92101: Academic Press (1990).

[13] K.I. Draget, O. Gaserød, I. Aune, P.O. Andersen, B. Storbakken, B.T. Stokke, O. Smidsrød, Effects of molecular weight and elastic segment flexibility on syneresis in Ca-alginate gels, *Food Hydrocoll.*, 15, 485-490 (2001).

[Abridged English version]

Dripping alginate solutions into a bath of calcium ions is a robust process to obtain gelled beads which can be used in various applications. This process relies on the ability of calcium ions to bridge the alginate chains of the droplets to form a rigid gel. The Reynolds and Weber numbers, defining the competition between inertia, viscous dissipation and surface tension forces are known to influence the final shape of the beads. Indeed, inertia tends to drive the spreading of droplets upon impact with the bath while high droplet viscosity and surface tension tend to limit their extension upon impact. However, very little is known about the dynamics of the droplets shape during impact with a liquid bath. In this thesis, using a high speed camera, we study the shape evolution of alginate-ceramic suspension droplets as they impact and penetrate a bath of calcium ions. We observe that the drops first extend upon impact with the liquid surface, and then relax to a more spherical shape inside the bath. while gelling at the same time. As expected, the drops maximum elongation increases with increasing impact velocity and decreasing droplet viscosity. The effect of the calcium concentration in the bath is less intuitive. As it increases, the maximum extension of the droplets tends to decrease and the droplets tend to relax faster to a spherical shape. This relaxation is related to a syneresis phenomenon which instantaneously occurs as the droplet hits the bath: the gelled membrane in formation tends to shrink by expelling water. This phenomenon puts the outer membrane under tensile stress and therefore is the driving force of the capsule relaxation. We evidence the main obstacles to relaxation, resulting in capsules frozen in an ellipsoidal shape before reaching a perfect sphere and before being fully gelled.

Formulation de composites microgel - tensioactif pour le contrôle de la rhéologie

S. Goujard

Laboratoire Chimie Moléculaire, Macromoléculaire, et Matériaux (C3M), CNRS UMR 7167, ESPCI Paris, PSL Research University, 10 rue Vauquelin, 75005, Paris et Coatex SAS, 35 rue Ampère, 69730 Genay

Directeur de thèse : M. Cloître

Résumé : Une nouvelle classe de fluides à seuil d'écoulement est créée en mélangeant des microgels à squelette hydrophobe et des tensioactifs. L'adsorption des tensioactifs sur le polymère sous l'action d'interactions spécifiques induit un gonflement des microgels. L'étude des propriétés rhéologiques linéaires et non-linéaires, corrélée avec des techniques d'analyse structurale, permet d'établir un diagramme donnant l'état des composites - liquide, verre répulsif, verre attractif, gel - dans une large gamme de composition. Les propriétés d'écoulement sont caractérisées par l'existence d'une transition d'encombrement, menant à un fluide à seuil d'écoulement, et d'une transition réentrante liquide-solide-liquide d'origine osmotique lorsque la concentration en tensioactif est élevée. Ces résultats fournissent des guides pour la formulation rationnelle d'additifs de contrôle de la rhéologie destinés à des produits cosmétiques ou d'hygiène.

Mots-clé : Microgels, Tensioactifs, Verres colloïdaux, Fluide à seuil

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les produits pour la cosmétique ou l'hygiène utilisent des additifs de contrôle de la rhéologie qui assurent leur stabilité vis-à-vis de la sédimentation [1]. Une voie classique consiste à utiliser des colloïdes déformables [2], tels que les microgels, au-delà de la concentration d'encombrement (ou jamming) où ils sont en contact et possèdent un comportement de fluide à seuil d'écoulement [3 - 6]. Les microgels sont des particules sphériques composées d'un réseau polymère réticulé, qui augmente de volume sous l'action d'un stimulus. Les microgels polyélectrolytes portant des fonctions carboxyliques gonflent lors de l'ionisation de ces dernières par ajout d'une base forte, sous l'action de la pression osmotique des contre-ions [7]. L'augmentation de pH qui en résulte n'est pas acceptable dans de nombreuses applications où un pH neutre ou légèrement acide est recherché.

Dans ce travail, nous avons résolu cette difficulté en activant des microgels à squelette hydrophobe par des molécules invitées, ici des tensioactifs, ajoutées en petite quantité [8]. Nous mettons en évidence les interactions qui se développent entre le polymère et les tensioactifs, causant une augmentation du volume des microgels [9]. Les suspensions possèdent des propriétés rhéologiques uniques qui permettent d'établir un diagramme donnant l'état rhéologique des formulations en fonction de la composition. Chaque état rhéologique est caractérisé par une propriété structurale spécifique : liquide désordonné, verre colloïdal répulsif, verre attractif, liquide microséparé. Nos résultats, qui peuvent se généraliser à d'autres molécules invitées, fournissent des guides pour la formulation rationnelle de composites à base de microgels.

2. Formulation des composites microgelstensioactifs

Les microgels étudiés sont des copolymères d'acrylate d'éthyle et d'acide méthacrylique, réticulés par un monomère difonctionnel. Ils sont synthétisés par polymérisation radicalaire en émulsion, en mode semi-continu et régime affamé. En raison de leur composition, ils possèdent un squelette hydrophobe, de sorte qu'ils sont insolubles dans l'eau à pH acide ou neutre. Nous les activons par différents tensioactifs. Dans cet article, nous nous limitons à un tensioactif modèle, le dodécyl sulfate de sodium (SDS), dont la partie hydrophobe comporte 12 unités carbonées et dont la tête polaire est chargée négativement. Les composites sont obtenus en mélangeant des volumes égaux de solutions de tensioactifs et de microgels. *C* et [SDS] désignent respectivement les concentrations en polymère et en tensioactif. Les mélanges sont étudiés par une combinaison de techniques rhéologiques et structurales. La viscoélasticité linéaire et les propriétés d'écoulement en régimes stationnaire et transitoire sont mesurées avec un rhéomètre MCR 502 d'Anton Paar, équipé d'une géométrie cône-plan à surfaces rugueuses pour supprimer le glissement aux parois. Les mesures de diffusion de la lumière sont réalisées avec un dispositif ALV/CGS-3 Compact Goniometer System. La structure des composites est déterminée par diffusion des rayons aux petits angles (SAXS) au synchroton Soleil (ligne SWING) et par cryoTEM (Sorbonne Université).

120 saturation 110 100 90 80 R_h (nm) 70 60 50 40 30 ac 20 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 [SDS] (wt%)

3. Activation des microgels

Figure 1. Evolution du rayon hydrodynamique des microgels avec la quantité de SDS ajouté ; $C = 10^{-2} (\spadesuit)$, $5 \times 10^{-2} (\blacksquare)$, $10^{-1} (\spadesuit)$ wt%. L'insert est une représentation

schématique d'un microgel gonflé, montrant les molécules de tensioactif adsorbées sur le réseau polymère et les contre-ions associés (O). En absence de tensioactifs, les microgels sont effondrés (à gauche).

La Figure 1 montre la variation du rayon hydrodynamique des microgels dans des suspensions diluées lors de l'ajout de SDS. Nous distinguons trois domaines, déterminés par la concentration en tensioactif. A très faible concentration en SDS, le rayon hydrodynamique reste égal à sa valeur pour des microgels effondrés. Au-delà de la concentration d'agrégation critique, appelée *cac*, le rayon hydrodynamique augmente rapidement, indiquant que les microgels gonflent sous l'action du SDS. A des concentrations plus élevées, le rayon reste pratiquement constant. En combinant ces résultats avec des mesures de l'intensité de fluorescence de molécules solvatochromes qui détectent les zones hydrophobes [10] et des expériences de SAXS, nous avons montré que les tensioactifs s'adsorbent sur le réseau polymère sous l'action d'interactions hydrophobes en formant des micelles mixtes [9, 11]. L'adsorption n'a lieu qu'à partir de la concentration *cac* [12-14]. A des concentrations élevées, le polymère est saturé et les tensioactifs en excès forment des micelles libres à l'extérieur des microgels [9]. Le gonflement a lieu sous l'action conjointe de l'augmentation de la qualité du solvant vis-à-vis du polymère et de la pression osmotique des contre-ions amenés par le SDS. Dans les applications, il faut donc privilégier les tensioactifs ioniques à longues chaînes alkyl.

4. Vers la transition d'encombrement

Le gonflement des microgels s'accompagne d'une augmentation de la fraction volumique et donc de la viscosité (Fig. 2).





De façon remarquable, les valeurs de la viscosité mesurées pour différentes concentrations en polymère se placent sur une courbe unique qui ne dépend que de la concentration en SDS. Cette courbe est décrite par une expression similaire à la relation de Quemada [15], où la fraction volumique Φ des particules est remplacée par la concentration en SDS. Ceci indique que les deux variables sont reliées par une simple loi linéaire : $\Phi = k$ [SDS]. Comme observé dans les suspensions colloïdales, la viscosité diverge lorsque la concentration en tensioactif a la valeur [SDS]_m, ici égale à 2,1 wt%. Ce point correspond à la transition d'encombrement où les microgels viennent en contact et forment un empilement solide doté d'un module élastique et d'un seuil d'écoulement. Un excès de SDS provoque une diminution progressive du module élastique, jusqu'à retrouver un comportement visqueux.

Il est donc possible de moduler les propriétés rhéologiques des composites dans une grande gamme de comportement et de valeurs en variant la quantité de tensioactif.

5. Diagramme d'états rhéologiques

Nous avons étudié les propriétés rhéologiques des mélanges dans une large gamme de compositions. Les résultats permettent de construire le diagramme d'états représenté sur la Figure 3. Pour de faibles concentrations en polymère (< 2 wt%), les suspensions présentent un comportement visqueux, quelle que soit la concentration en tensioactifs car la transition d'encombrement n'est jamais atteinte. Pour des concentrations plus élevées, les suspensions se solidifient et deviennent des fluides à seuil d'écoulement. Il est à noter que la transition d'encombrement est obtenue pour une concentration en SDS qui dépend très peu de la concentration en microgels, en accord avec les résultats présentés plus haut. Le module élastique, et donc le seuil d'écoulement, augmentent avec la concentration en SDS jusqu'à une valeur qui correspond à la saturation des microgels en tensioactif. Au-delà, ils diminuent et s'annulent pour les concentrations en polymère les plus faibles, les composites redevenant des solutions visqueuses. Ce diagramme met donc en évidence l'existence d'une transition rhéologique ré-entrante du type liquidesolide-liquide.



Figure 3. Diagramme de phase des composites microgel -SDS. Les symboles pleins sont relatifs à la transition d'encombrement (●), à la transition ré-entrante (■) et à la saturation de microgels (○).

Pour élucider l'origine microscopique de la transition ré-entrante, nous avons réalisé des observations par cryoTEM de composites obtenus avec des concentrations croissantes en SDS (Fig. 4). Cette technique consiste à congeler très rapidement une goutte de suspension déposée sur une grille et à l'observer en microscopie électronique à transmission [16]. Sur le cliché 4.a obtenu en-dessous de la transition d'encombrement (phase liquide), les microgels sont éloignés les uns des autres. Sur le cliché 4.b obtenu au voisinage de la ligne de saturation (phase solide), chaque microgel est piégé dans une cage formée par ses voisins. Les cages restreignent les déplacements à grande distance et sont à l'origine du seuil d'écoulement [17]. Le cliché 4.c visualise l'état du composite dans la phase liquide ré-entrante. Les cages sont déformées et les microgels s'arrangent en structures réminiscentes de celles observées lors des phénomènes de micro-séparation de phase. Ce sont les défauts ainsi créés qui permettent au composite de s'écouler. Des expériences de SAXS confirment l'existence d'interactions attractives entre les microgels médiées par les micelles libres de tensioactifs audelà de la saturation [9, 18]. Ces interactions attractives proviennent des forces de déplétion osmotique [19] et de phénomènes de pontage.



Figure 4. Structure des composites observée par cryoTEM (C = 2.5 wt%; [SDS] = 1, 4 et 12 wt% de gauche à droite). L'insert sur le cliché 4.a est un agrandissement d'un microgel gonflé.

6. Conclusion

L'étude rhéologique des composites microgelstensioactifs, croisée avec des techniques structurales, nous a permis d'établir le lien entre la structure des composites et leurs propriétés rhéologiques. La portée
des résultats est double. Sur le plan fondamental, les composites obtenus montrent une grande richesse de comportements et de transitions qui se rattachent à la physique des verres. Des phases réentrantes ont été observées dans des mélanges colloïdes-polymères [20, 21]. Nos travaux soulèvent de nouvelles problématiques dans la mesure où les molécules invitées servent à la fois d'agent activateur et de déplétant. Sur le plan appliqué, nos résultats fournissent des guides en ce qui concerne le choix des tensioactifs et le contrôle de la rhéologie.

Remerciements

Nous remercions la société Coatex SAS avec qui cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une thèse CIFRE, notamment Benoît Magny, Yves Matter et Laurie Parrenin, ainsi que mes responsables industriels, J.-M. Suau et C. Locatelli-Champagne. Nous sommes reconnaissants envers le Groupe Français de Rhéologie pour avoir financé notre participation aux AERC 2018 et 2019. Nous remercions Jean-Michel Guigner, du laboratoire ICMCP à Sorbonne Université, pour la réalisation des clichés cryo-TEM, ainsi que Thomas Bizien et Javier Perez pour l'aide apportée sur la ligne SWING du Synchrotron Soleil.

Bibliographie

[1] Fernandes-Nieves, A., Wyss, H.M., Mattsson, J., Weitz, D.A. *Microgel Suspensions: Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, Weinheim (2011).

[2] Vlassopoulos, D., Cloître, M. Tunable rheology of dense soft deformable colloids. *Current Opin. Colloid Interf. Sci.*, 19, 561-574 (2014).

[3] Pellet, C., Cloître, M. The glass and jamming transitions of soft polyelectrolyte microgel suspensions. *Soft Matt.*, 12, 3710-3720 (2016).

[4] Van Hecke, M. Jamming of soft particles: geometry, mechanics, scaling and isostaticiy. *J. Phys. Condens. Matt.*, 12, 033101 (2010).

[5] Nelson, A.Z., Ewoldt, R.H. Design of yield-stress fluids: a rheology-to-structure inverse problem. *Soft Matt.*, 13, 7578-7594 (2017).

[6] Bonn, D., Denn, M.M., Berthier, L., Divoux, T., Manneville, S. Yield stress materials in soft condensed matter. *Rev. Mod. Phys.*, 89, 035005 (2017).

[7] Borrega, R., Cloître, M., Betremieux, I., Ernst, B., Leibler, L. Concentration dependence of the low-shear viscosity of polyelectrolyte micro-networks: From hard spheres to soft microgels. *Europhys. Lett.*, 47, 729-735 (1999).

[8] Chari, K., Hsu, R., Bhargava, P., Figura, B., Yang, W., Park, J.H., Clifford, R., Kadir, M. Surfactant-activated microgels: a new pathway to rheology modification. *Langmuir*, 29, 15521-15528 (2013).

[9] Goujard, S. *Structure et dynamique de microgels activés par des tensioactifs*. Thèse de doctorat, Université Paris Sciences et Lettres, Paris (2019).

[10] Locatelli-Champagne, C., Cloître, M. Monitoring mesoglobules formation in PNIPAm solutions using Nile Red solvatochromism. *Colloid. Polym. Sci.*, 291, 2911-2916 (2013).

[11] Cabane, B., Duplessix, R. Decoration of semidilute polymer solutions with surfactant micelles. *J. Phys. France*, 48, 651-662 (1987).

[12] Hansson, P., Lindman, B. Surfactant-polymer interactions. *Current Opin. Colloid Interf. Sci.*, 1, 604-613 (1996).

[13] Goddard, E. D., Polymer/surfactant interaction: Interfacial aspects. J. Colloid Interf. Sci., 256, 228-235 (2002).

[14] Cabane, B. Structure of some polymer-detergent aggregates in water. J. Phys. Chem., 81, 1639-1645 (1977).

[15] Quemada, D. An overview of recent results in the rheology of concentrated colloidal dispersions. *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, 79, 112-119 (1989).

[16] Adrian, M., Dubochet, J., Lepault, J., McDowall, A.W. Cryo-electron microscopy of viruses. *Nature*, 308, 32-36 (184).

[17] Seth, J.R., Mohan, L., Locatelli-Champagne, C., Cloître, M., Bonnecaze, R.T. A micromechanical model to predict the flow of soft particle glasses. *Nature Mat.*, 10, 838-843 (2011).

[18] Takahashi, R., Matsumoto, S., Fujii, S., Narayan, T., Sakurai, K. Monitoring the discontinuous dodecamerisocamer transition of a calix[4]arene-derived surfactant by time-resolved small-angle X-ray scattering. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56, 6734-6738 (2017).

[19] Truzzolillo, D., Vlassopoulos, D., Depletion gels from dense soft colloids. *J. Rheol.*, 58, 1441-1462 (2014).

[20] Stiakakis, E., Vlassopoulos, D., Likos, C. N., Roovers, J., Meier, G. Polymer-mediated melting in ultrasoft colloidal gels. *Phys. Rev. Lett.*, 89, 208302 (2002).

[21] Pham, K. N., Egelhaaf, S. U., Pusey, P. N., Poon, W. C.K. Glasses in hard spheres with short-range attraction. *Phys. Rev. E*, 69, 011503 (2004).

[Abridgeg English version]

Formulation of surfactant - microgel composites as rheological controllers

A new class of yield stress fluids is created by mixing hydrophobic microgels and surfactants. Surfactants are adsorbed onto the polymer because of the existence of specific interactions inducing the swelling of microgels. The study of linear and non-linear rheological properties, correlated with techniques of structural analysis, enables the establishment of a diagram detailing the states of the composites – liquid, repulsive glass, attractive glass, gel – in a broad range of composition. The flow properties are characterized by the jamming transition leading to yield stress fluids and a liquid-solid-liquid re-entrant transition arising from an osmotic effects at high surfactant concentration. These results provide guidelines for the formulation of rheological additives for cosmetic or personal care products.

Mécanismes de frottement aux interfaces polymères liquides / solide : propriétés de glissement et structure interfaciale

M. Grzelka

Laboratoire de Physique des Solides, CNRS, Université Paris-Saclay, 91405 Orsay Cedex

Directeurs de thèse : F. Restagno, L. Léger

Mots-clés : Glissement, Frottement, Solution de polymère, Polymères fondus, Structure d'interface

1. Introduction

La description des écoulements de fluides complexes nécessite la connaissance d'équations constitutives de volume et de surface. Pour mesurer les propriétés rhéologiques de volume, on a généralement besoin d'une condition de non-glissement à l'interface solide-fluide. Cette condition est souvent violée. La quantification du glissement des liquides se fait généralement grâce à la longueur de glissement *b*, longueur dans le solide pour laquelle l'extrapolation du profil de vitesse s'annule (Fig. 1). Plus la longueur de glissement est petite, moins le liquide glisse. Pour des fluides plus complexes, la longueur de glissement peut atteindre plusieurs centaines de micromètres et la dissipation interfaciale ne peut plus être négligée [1].



Figure 4. Principe de la méthode de mesure du glissement de liquide par vélocimétrie par photoblanchiment. Le liquide à cisailler est placé entre deux surfaces espacées. Un motif est photoblanchi dans le liquide. Le liquide est cisaillé à la vitesse V_{cis} et glisse à la vitesse V sur la surface du bas. La longueur de glissement est notée b.

Le but de cette thèse était de comprendre les mécanismes moléculaires mis en jeu lors du frottement de tels fluides. Pour cela, nous avons combiné des mesures de longueur de glissement, grâce à la technique de vélocimétrie par photoblanchiment, et l'étude de la structure même de l'interface à l'échelle nanoscopique, grâce à la réflectivité de neutrons.

2. Effet de la température sur le glissement de polymères fondus

Nous avons étudié l'influence de la température sur le glissement de polydiméthylsiloxane (PDMS) à l'état fondu, dans lesquels quelques chaînes sont modifiées afin de pouvoir être photoblanchies. En photoblanchissant un motif dans ces fluides, c'est-à-dire en détruisant localement la fluorescence, il est possible de suivre l'écoulement et de remonter au glissement à la paroi solide (Fig. 1).

Sur une surface d'OTS, la longueur de glissement croît avec la température. Sur des brosses de PDMS, donc de même nature chimique que les fondus, la longueur de glissement dépend faiblement de la température (Fig. 2).



Figure 5. Longueur de glissement *b* de fondus de PDMS en fonction de la viscosité pour différentes températures

T. Le polymère fondu est en écoulement (a) sur une couche d'OTS et (b) sur une couche greffée de PDMS. Les pointillés correspondent aux ajustements de courbe linéaire.

Pour comprendre cette dépendance de la longueur de glissement avec la température, nous avons utilisé

l'hypothèse de Navier [2] (Fig. 2), qui définit le coefficient de frottement interfacial k comme le rapport entre la viscosité du liquide η et la longueur de glissement :

$$b = \frac{\eta}{k} \tag{1}$$

En utilisant le fait que la dissipation interfaciale d'élastomères de PDMS et de fondus de PDMS sur des surfaces répondent au même mécanisme moléculaire, nous avons montré que loin de la température de transition vitreuse, le coefficient de frottement interfacial k suit, comme la viscosité, un comportement arhénien (Fig. 3) :





Figure 6. Coefficient de frottement interfacial *k* pour l'élastomère réticulé de PDMS (marqueurs pleins) et pour le fondu de PDMS (marqueurs vides) sur une surface d'OTS (en bas) et une couche greffée de PDMS (en haut) en fonction de l'inverse de la température 1/*T*. Les lignes pleines et en pointillés représentent les ajustements de courbe pour un processus thermiquement activé.

Nous avons ainsi proposé un modèle théorique permettant une vision unifiée de l'effet de la température sur le glissement des fondus de polymère : la comparaison des énergies d'activation du frottement et de la viscosité prédit le sens de variation de la longueur de glissement avec la température et les variations de sens opposées observées dans la bibliographie [3].

3. Glissement de solutions semi-diluées de polymère

Dans la deuxième partie de mon doctorat, nous nous sommes intéressés à l'écoulement de solutions semidiluées de polymère. La concentration en polymère des solutions devient alors un paramètre clé. Elle modifie les propriétés de volume, telle la viscosité des solutions, mais aussi les propriétés de surfaces : il est possible d'avoir une concentration proche des surfaces différente de celle en volume. Nous avons choisi d'étudier un polymère modèle, le polystyrène (PS), dans un solvant non-volatil, le diéthylphtalate (DEP).

3.1 Régime transitoire de glissement

Nous avons mis en évidence un régime transitoire de glissement : la longueur de glissement augmente progressivement avec le temps de cisaillement t lors de la mise en glissement du fluide. Nous avons proposé un modèle mécanique, en nous appuyant sur le modèle de Maxwell pour décrire un fluide viscoélastique linéaire. En appliquant l'hypothèse de Navier pour décrire le frottement du fluide à la paroi solide, ce modèle nous a permis de trouver une formule analytique pour la dépendance de la longueur de glissement b avec le temps de cisaillement du fluide t. Sans aucun paramètre ajustable, les résultats expérimentaux sont en bonne adéquation avec ce modèle (Fig. 4).



Figure 7. Courbe maîtresse de la longueur de glissement *b* normalisée par la longueur de glissement en régime stationnaire b_{∞} en fonction du temps de cisaillement *t* normalisé par le temps de reptation τ_{rep} des solutions de PS dans le DEP en écoulement sur une brosse de PS et une pastille de Si nue. Les courbes pleines correspondent au modèle, sans paramètre ajustable.

Le modèle, applicable à tout fluide viscoélastique, fournit ainsi un cadre théorique pour identifier les paramètres qui gouvernent la mise en glissement de fluides différents des solutions de polymères et avoir accès à la rhéologie de l'interface solide-fluide pour des cas plus complexes que le cas d'interfaces newtoniennes ici observées.

3.2 Régime stationnaire de glissement

Nous avons ensuite étudié le régime stationnaire, afin d'obtenir des lois d'échelles pour la longueur de glissement en fonction de la fraction volumique en polymère ϕ . Nous avons obtenu une loi d'échelle cohérente avec deux mécanismes moléculaires proposés dans la bibliographie (Fig. 5). Le premier mécanisme implique l'existence d'une couche de déplétion, induisant des inhomogéniétés de concentrations à proximité du substrat. Le second scénario s'appuie sur un mécanisme semblable au glissement de fondus de polymère : le frottement des solutions de PS dans le DEP est lié au frottement des blobs sur la paroi. Nos expériences de glissement seules ne nous permettaient pas de distinguer ces deux mécanismes : la réflectivité de neutrons s'est avérée être la seule technique nous permettant de sonder la structure de l'interface à l'échelle nanométrique.



Figure 8. Longueur de glissement b_{∞} en fonction de la fraction volumique ϕ en PS des solutions de PS dans le DEP en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium. Les pointillés correspondent aux ajustements de courbe par une loi puissance.

Pour comprendre le lien entre la rhéologie newtonienne des interfaces et leur structure, nous avons sondé la structure de l'interface de solution de PS-D dans le DEP-H/silice par réflectivité de neutrons. Couplées à des expériences de réflectivité de RX, ces expériences nous ont permis de mettre en évidence l'existence d'une couche adsorbée en polymère sur la silice. Grâce à cette observation directe de la structure de l'interface, nous avons éliminé le mécanisme de glissement lié à une couche de déplétion, mécanisme pourtant préféré dans la bibliographie.

Sous ce nouvel éclairage, nous avons cherché à comprendre la dépendance du coefficient de frottement k en fonction de la fraction volumique ϕ . De fait, grâce aux mesures de la viscosité des solutions de polymères, nous avons compris que, dans le volume, la dynamique des chaînes de PS en solution dans le DEP est affectée par l'écart à la température de transition vitreuse. Nous avons extrait

de nos mesures de b et η la dépendance du coefficient de frottement interfacial k avec ϕ . La loi d'échelle mesurée pour $k(\phi)$ met également en évidence la dépendance du coefficient de frottement interfacial avec l'écart à la température de transition vitreuse des solutions de PS, jusqu'alors ignorée dans la bibliographie.



Figure 9. Coefficient de frottement interfacial k en fonction de la fraction volumique en PS ϕ des solutions en écoulement sur la brosse de PS et sur la pastille de silicium. Les pointillés représentent les lois d'échelle attendues pour le modèle de frottement sur une couche de déplétion et le modèle de frottement de blobs.

4. Conclusion

Lors de cette thèse, nous avons pu proposer un modèle d'effet de la température sur le coefficient de friction interfaciale k ainsi qu'une interprétation de la dépendance de ce coefficient avec la concentration de polymère pour certaines solutions en régime semidilué. Le couplage de ces deux approches, vélocimétrie et réflectivité de neutrons, nous a permis de proposer un mécanisme de frottement réaliste pour les interfaces étudiées et ouvre ainsi la voie à l'étude plus générale des mécanismes de la rhéologie interfaciale des interfaces solides-fluides complexes.

Références

[1] C. Neto, D.R. Evans, E. Bonaccurso, H.J. Butt, V.S.J. Craig, Boundary slip in newtonian liquids: A review of experimental studies. *Rep. Prog. Phys.*, 68, 2859–2897 (2005).

[2] C.L. Navier, Mémoire sur les lois du mouvement des fluides. *Mémoire de l'académie des sciences de l'institut de France*; Imprimerie royale, 389–440 (1823).

[3] M. Hénot, M. Grzelka, J. Zhang, S. Mariot, I. Antoniuk, E. Drockenmuller, L. Léger, F. Restagno, Temperaturecontrolled slip of polymer melts on ideal substrates. *Phys. Rev. Lett.*, 121, 177802 (2018).

Effets des interactions intermoléculaires sur le comportement viscoélastique de polyamides

A.R. Martins

Laboratoire Polymères et Matériaux Avancés, Unité Mixte de Recherche CNRS/Solvay 5268, Axel'One 87 Avenue des Frères Perret, 69192 Saint-Fons

Directeurs de thèse : P. Sotta, A. Bocahut, M. L. Michon

Résumé : Le comportement rhéologique de polyamides amorphes (PA 6I) de différentes masses molaires a été étudié. L'augmentation de la masse molaire se traduit par l'apparition d'un plateau caoutchoutique et le décalage du temps de relaxation terminal vers les plus basses fréquences, en accord avec les modèles de Rouse et de reptation. Des interactions ioniques ont été ajoutées au PA 6I en copolymérisant les mêmes monomères avec différents acides isophtaliques substitués, avec un taux variant de 5 à 20 mol%, ce qui entraîne une augmentation de la température de transition vitreuse de 10 à 40°C. Les courbes maîtresses des PA 6I et des copolyamides substitués non enchevêtrés se superposent dans toute la gamme de fréquences en utilisant une température de référence appropriée, proche mais non identique à T_g . Nous proposons une interprétation pour cet effet. Les groupements ioniques ont un effet sur la fragilité dynamique, c'est-à-dire sur la variation en température de la réponse rhéologique près de T_g . Le modèle de Rouse décrit correctement la réponse rhéologique des polyamides non enchevêtrés, montrant que les interactions ioniques n'ont pas d'effet sur la viscoélasticité de ces matériaux. La masse entre enchevêtrements augmente avec l'ajout de groupements ioniques, due à une augmentation de la rigidité de la chaîne. La diffusion des rayons X aux petits angles montre qu'il n'y a pas de ségrégation de domaines ioniques dans les copolyamides non enchevêtrés. Aucune différence n'a été observée entre les copolyamides ioniques et le PA 6I lors de tests de vieillissement physique, démontrant que les groupements ioniques n'introduisent pas d'hétérogénéités dynamiques perceptibles.

Mots-clé : Rhéologie, Polyamide, Transition vitreuse, Fragilité dynamique, Spectroscopie diélectrique, Vieillissement physique

1. Introduction

Les polyamides sont des polymères thermoplastiques largement utilisés dans de nombreuses applications en raison de leurs excellentes propriétés mécaniques et barrière [1]. Les polyamides les plus utilisés sont aliphatiques et semi-cristallins, tels que le PA 66 et le PA 6,10. Cependant, d'autres structures ont été développées ces dernières années, telles que les polyamides semi-aromatiques ou aromatiques, ainsi que les polyamides amorphes [1]. Le comportement rhéologique de polymères purement entropiques, tels que le polystyrène, est bien décrit par les modèles classiques de Rouse ou de la reptation. Inversement, il est difficile de savoir comment les interactions intermoléculaires influencent les propriétés rhéologiques des polymères. Cet aspect a été étudié dans la bibliographie au cours des dernières décennies, en utilisant principalement des polymères connus majoritairement apolaires et l'introduction de groupements polaires. Le but de cette étude est de comprendre le rôle de la force et de la densité des interactions intermoléculaires dans les polyamides. L'effet de ces interactions sera examiné par mesures dynamiques à l'état fondu, c'est à dire par rhéologie. Pour cela, un ensemble de polyamides amorphes a été conçu et synthétisé pour cette étude, afin d'éviter les limitations inhérentes à l'étude rhéologique des polyamides semi-cristallins.

2. Matériaux et méthodes

Des polyamides amorphes PA 6I comportant des bloqueurs de chaînes ont été synthétisés à partir de l'acide isophtalique et de l'hexaméthylène diamine. La force d'interaction a été modifiée en introduisant des groupements latéraux, tout en gardant le squelette de la chaîne identique. La structure de ces polymères est présentée sur la Figure I. L'énergie d'interaction entre un groupement phénol (40 kJ·mol⁻¹ [2]) ou sulfonate de lithium (50 kJ·mol⁻¹ [3]) et un groupement amide est *a priori* plus grande que l'énergie d'interaction entre deux groupements amides (25 kJ·mol⁻¹ [4]). Les copolyamides ioniques ont un taux de groupements ioniques entre 5 et 20 mol %.

L'architecture moléculaire des polyamides a été déterminée par titration des groupements terminaux



Figure 1. Structure des PA utilisés dans cette étude.

et par chromatographie d'exclusion stérique. La DSC a permis de déterminer les températures de transition vitreuse. La diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS) a permis d'observer si les groupements ioniques étaient ségrégés dans la matrice polyamide.

Les mesures de rhéologie ont permis d'étudier la dynamique au-dessus de la T_g et l'effet de l'ajout des différents groupements latéraux. Les courbes maîtresses des polymères sont obtenues par le principe de superposition temps-température, en utilisant l'équation de Williams-Landel-Ferry (WLF). La température de référence est choisie parmi l'une des températures mesurées pendant l'essai de rhéologie. Cependant, il est possible de reporter les courbes maîtresses et les constantes de WLF à la température de transition vitreuse T_g , ce qui permet de comparer des polymères avec des dynamiques différentes dans des conditions iso-frictionnelles (ce qui permet de superposer les courbes maîtresses au voisinage de T_g).

3. Dynamique à l'état fondu de polyamides non-modifiés

Différents polyamides avec des masses molaires M_w comprises entre environ 5000 et 40 000 g·mol⁻¹ ont été synthétisés. Les indices de polymolécularité sont un peu supérieurs à la valeur attendue par la théorie de la polycondensation linéaire de Flory. Cela est sans doute dû à la formation de ramifications lors de la synthèse des polyamides.

Les courbes maîtresses des polyamides avec différentes masses molaires sont présentées dans la Figure 2. L'augmentation de la masse molaire se traduit par une évolution du comportement rhéologique : apparition d'un plateau caoutchoutique et décalage du temps de relaxation terminal vers les plus basses fréquences. À partir des courbes maîtresses des polymères enchevêtrés, la masse molaire entre enchevêtrements a été déterminée à partir de la valeur du plateau caoutchoutique et est égale à 1340 g·mol⁻¹. La masse critique a également été calculée en utilisant le modèle de Fetters et al. [5] :

$$M_{c} = M_{e} \left(\frac{10/p}{p}\right)^{0.534}$$
(1)



Figure 2. Module dynamique (symboles pleins, G' et symboles vides, G'') des PA 6I avec différentes masses molaires. Tref = Tg de chaque polymère. Les lignes représentent les pentes de 2 et 1 attendues dans le régime terminal pour G' et G''.

La valeur de la *packing length p* (exprimée en Å) a été préalablement déterminée par modélisation de la dynamique moléculaire. La masse critique est égale à $2960 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les polyamides non-enchevêtrés suivent le modèle de Rouse indépendamment des liaisons hydrogène entre chaînes de polyamide. Les polyamides enchevêtrés, quant à eux, suivent le modèle de la reptation.

4. Effet des interactions ioniques sur la dynamique à l'état fondu de polyamides

La synthèse des ionomères a été effectuée en utilisant différents taux de sel d'acide 5-sulfoisophtalique de lithium (LiSIPA). Ces copolymères (PA 6I/6LiSIPA) ont été synthétisés avec un taux croissant de monomères ioniques allant jusqu'à 20%. Il a été constaté que la température de transition vitreuse augmente linéairement et significativement avec l'introduction de groupements ioniques (jusqu'à 20 mol%). Les groupements sulfonate de lithium peuvent interagir avec les groupements amides en formant un complexe entre un cation Li⁺ et quatre groupements amide [3].

L'influence du nombre de groupements ioniques par chaîne a été étudiée dans des polyamides nonenchevêtrés (Fig. 3), où aucun effet n'a été observé. Les courbes maîtresses étant décrites par le modèle de Rouse, l'ajout de groupements ioniques n'a aucun effet sur la dynamique des polyamides à l'état fondu, à part le décalage de T_g .

La température de référence choisie n'est pas identique à T_g . En effet, la température de référence s'écarte systématiquement de la T_g du polymère avec



Figure 3. Module dynamique (symboles pleins, G' et symboles vides, G'') et des PA 6I/6LiSIPA avec différents taux de groupements ioniques. Les lignes représentent les pentes de 2 et 1 pour G' et G''.

l'introduction de groupements ioniques, jusqu'à 15 mol% de LiSIPA. Cela semble être lié à la largeur de la T_g qui augmente avec l'introduction de groupements ioniques, qui pourraient en effet jouer le rôle d'hétérogénéités dynamiques et donc élargir le spectre des temps de relaxation du polyamide. Ce phénomène est étudié en termes de vieillissement physique. Les gains d'enthalpie pendant le vieillissement ont été déterminés et représentés en fonction de la température de vieillissement pour chaque polymère. Aucun élargissement des courbes de relaxation enthalpique en fonction de la température de vieillissement n'est observé (notamment dans la région de la température de transition vitreuse du PA 6I), malgré l'ajout de monomères ioniques. Nous estimons donc que ces expériences indiquent que la dynamique reste essentiellement homogène dans les systèmes ioniques, en tous cas aussi homogène que dans le PA 6I.

La fragilité dynamique (pente de la courbe de log a_T en fonction de T_g/T à T_g) diminue avec l'augmentation du taux de groupements ioniques, comme observé sur la Figure 4, ce qui pourrait être dû à une augmentation de la rigidité de la chaîne. Le même comportement est observé dans le diagramme d'Angell [6], où le glycérol, par exemple, a une fragilité inférieure à celle de l'o-terphenyl, due aux liaisons hydrogène entre molécules. Cependant, à haute température, toutes les courbes semblent se superposer, indiquant que les groupements ioniques n'ont aucune influence à haute température. L'analyse par diffusion des rayons X aux petits angles a montré qu'il n'y a aucune ségrégation de phase dans ces systèmes. L'allure des courbes maîtresses des copolyamides ioniques enchevêtrés ne se distingue pas de celles des polyamides non-modifiés, même si la masse entre enchevêtrements est affectée d'environ 30% par l'in-



Figure 4. Facteurs de glissement horizontaux pour les copolyamides non-enchevêtrés avec 5000 g·mol⁻¹ en fonction de T_g/T . Les points représentent les données expérimentales et les lignes l'équation de WLF.

troduction de 10 mol% de groupements ioniques. Cela est directement lié à l'augmentation de la *packing length* ($M_e \propto p^3$), qui est également liée à l'augmentation de la rigidité de la chaîne.

D'après la bibliographie, les groupes sulfonate de métaux alcalins ont été principalement étudiés dans des polymères non-polaires ou à T_g relativement faibles (jusqu'à 100°C). L'absence d'effet sur les modules dynamiques des polyamides peut être due à une durée de vie des interactions ioniques trop courte vis-à-vis de la température de transition vitreuse élevée des copolyamides étudiés. Par conséquent, il est possible de conclure que le comportement viscoélastique des copolyamides se distingue de celui des autres polymères non-polaires étudiés dans la littérature.

5. Conclusions et perspectives

De nouveaux développements ont été réalisés sur la viscoélasticité du PA et l'effet sur cette propriété de diverses interactions (liaison hydrogène et interactions ioniques). Pour obtenir une modification plus importante du comportement dynamique des polyamides, de nouveaux systèmes avec des interactions plus fortes, actives à des températures plus élevées (au moins supérieures à T_g) doivent être étudiés. Ce travail ouvre des perspectives générales sur la compréhension de l'effet d'interactions réversibles sur les propriétés de polymères à l'état solide et à l'état fondu.

Références

[1] Kohan, M.I. Nylon Plastics Handbook, Hanser, Munich (1995).

[2] Hartikainen, J., Lehtonen, O., Harmia, T., Lindner, M.,

Valkama, S., Ruokolainen, J., Friedrich, K. Structure and morphology of Polyamide 66 and oligometric phenolic resin blends: Molecular modeling and experimental investigations. *Chem. Mater.*, 16, 3032–3039 (2004).

[3] Molnar, A., Eisenberg, A. Miscibility of polyamide-6 with lithium or sodium sulfonated polystyrene ionomers. *Macromol.*, 25, 5774–5782 (1992).

[4] Jorgensen, W.L., Swenson, C.J. Optimized intermolecular potential functions for amides and peptides. Structure and properties of liquid amides. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 569–578 (1985). [5] Fetters, L.J., Lohse, D.J., Milner, S.T., Graessley, W.W. Packing length influence in linear polymer melts on the entanglement, critical, and reptation molecular weights. *Macromol.*, 32, 6847–6851 (1999).

[6] Angell, C.A. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong/fragile patterns and problems. *J. Non-Cryst. Solids*, 131–133, 13–31 (1991).

Modélisation numérique et rhéologie des milieux granulaires à particules fragmentables : application aux broyeurs à boulets

L. F. Orozco

LMGC, CNRS, Université de Montpellier et IATE, INRAE, SupAgro, Cirad, Université de Montpellier et CEA, DES, IRESNE, DEC, SA3E, LCU, Cadarache,13108 Saint-Paul-Lez-Durance

Direction de thèse : F. Radjai, J.-Y. Delenne et P. Sornay

Résumé : L'objectif des travaux de doctorat présentés dans cet article était de modéliser et caractériser les écoulements granulaires dans des tambours rotatifs pour élucider les mécanismes de broyage, de l'échelle des particules à celle du procédé. A l'aide de simulations numériques prenant en compte un critère de décohésion basé sur la mécanique de la rupture, nous avons d'abord étudié la fragmentation dynamique de particules sous impact. Les analyses développées portent notamment sur : 1) la rhéologie et les propriétés des écoulements granulaires dans le régime de cascade en fonction des paramètres du système ; 2) l'effet de la taille et du nombre de corps broyants sur le processus de broyage ; et 3) l'évolution de la fragmentation dans les écoulements en tambour rotatif. Nos simulations révèlent plusieurs relations bien définies entre les paramètres du système (vitesse de rotation, taille du tambour, taux de remplissage), différentes variables caractérisant l'écoulement et l'évolution de la taille des particules. Ces travaux conduisent à la définition de deux paramètres sans dimension qui peuvent être utilisés pour la mise à l'échelle des écoulements et de la fragmentation des particules dans les tambours tournants et les broyeurs à boulets.

Mots-clés : Matériaux granulaires, Rhéologie, Fragmentation, DEM, Changement d'échelle, Tambour tournant, Broyeur à boulets.

1. Introduction

Le broyeur à boulets est l'une des technologies les plus utilisées pour réduire en poudre la matière solide. Son usage est généralisé dans de nombreux procédés de fabrication industriels. Par exemple, il joue un rôle central dans la fabrication d'aliments, de bio-fuels, de cosmétiques, de ciments, dans l'extraction minière mais aussi dans des domaines à plus haute valeur ajoutée tels que la pharmacie ou dans les applications de la métallurgie des poudres à la fabrication des combustibles nucléaires.

Ces procédés ont pour dénominateur commun d'intégrer une étape de dissociation de la matière dans des broyeurs où les grains sont soumis à une forte agitation et à de nombreux impacts. Le coût énergétique de ce traitement de la matière en grains, appelé comminution, représente plus de 10% de la consommation électrique de la planète [1, 2]. Il est en outre difficile de maîtriser et de prédire l'évolution des tailles de particules en cours de procédé, rendant leur optimisation difficile. Malgré des investissements majeurs, les connaissances acquises dans le domaine restent essentiellement empiriques. Il est particulièrement difficile de conduire des expérimentations en milieu confiné, à des échelles de temps et d'espaces pertinentes.

Dans ces conditions, la simulation numérique constitue un outil précieux pour une étude détaillée des mécanismes en jeu. Cette recherche n'a pour autant été rendue possible que très récemment. En effet, elle demande des moyens de calcul performants, ainsi que des méthodes avancées, pour simuler le mouvement de dizaines de milliers de particules de formes géométriques complexes, pouvant à tout moment entrer en contact, frotter ou se fragmenter.

C'est en faisant appel à des développements d'algorithmes originaux que l'on a mis en œuvre cette approche dans cette thèse. L'objectif est de modéliser la dissociation de la matière solide sous conditions dynamiques, tout en assurant la traçabilité dans le temps de chaque particule fragmentée. Pour ce faire, on a réalisé des simulations qui permettent d'explorer la fragmentation dynamique d'un seul grain, d'étudier les écoulements granulaires dans des tambours tournants de différentes tailles et de modéliser la fragmentation de la matière. Enfin, on a également simulé la comminution en présence de corps broyants dans un broyeur à boulets pour différents paramètres procédés.

2. Fragmentation dynamique d'un grain

L'étude de la fragmentation dynamique de grains individuels est un préalable essentiel pour mieux comprendre le rôle des paramètres physiques à l'origine de la dissociation de la matière. Cette étude est menée pour des particules impactant une surface plane. Une nouvelle méthode numérique de fragmentation est développée en associant une discrétisation des particules en cellules polyédriques (tessellation de Voronoï) cohésives avec un critère de clivage en contrainte seuil et en énergie dissipée [3]. Ce critère rend compte des différentes possibilités d'ouverture de fissure en mode 1, dans la direction normale, ou en mode 2 et 3, pour un glissement tangentiel. La fracture, qui peut être occluse (non-percolante) ou connectée, est matérialisée par l'ensemble des interfaces rompues. La méthode de Dynamique des Contacts en 3D est utilisée pour simuler le comportement mécanique et la trajectoire des particules. La Figure 1 illustre le mouvement d'une particule jusqu'à sa rupture sous l'effet du choc avec un plan. Au moment de l'impact, l'énergie cinétique de la particule est consommée partiellement par la fracture et par des collisions inélastiques, mais peut être également restituée aux fragments sous forme d'énergie cinétique.



Figure 1. Images séquentielles de la fragmentation d'un grain lors de l'impact avec un plan rigide.

Une vaste étude paramétrique a permis d'analyser l'endommagement et l'efficacité de la fragmentation en fonction de l'énergie d'impact et des valeurs seuils de la contrainte. Une mise à l'échelle de ces paramètres avec l'énergie de fracture et la force d'impact a été proposée. Enfin, l'analyse du bilan énergétique fournit des pistes intéressantes pour une meilleure compréhension de la fragmentation des particules sous conditions dynamiques. Cette analyse aide également à l'interprétation des mesures expérimentales de résistance à la rupture par projection de grains sur un plan [4].

3. Rhéologie et mise à l'échelle des écoulements en cascade dans les tambours tournants

La mise à l'échelle des tambours tournants est nécessaire dans de nombreuses applications, telles que le broyage, le mélange ou la granulation. Ce sujet nécessite d'approfondir notre compréhension des effets de taille inhérents aux écoulements granulaires. A l'aide de simulations numériques en 3D, on a étudié la sensibilité à différents paramètres définis à l'échelle de la particule ou caractérisant l'écoulement dans des tambours de différents rayons *R*. On s'est focalisé sur le régime de « cascade », caractérisé par un profil de surface libre courbe, une forte injection de l'énergie cinétique par la rotation du tambour et un écoulement inertiel.

La courbure de la surface libre, décrite par le rapport entre la pente maximale et la pente sécante (Fig. 2), est fortement corrélée avec certaines propriétés rhéologiques comme l'épaisseur de la couche en écoulement, la variabilité des forces de contact et le glissement des particules à la paroi. Le nombre de Froude seul (Fr = $R\omega^2/g$) ne parvient pas à mettre à l'échelle les propriétés de l'écoulement dans des tambours de différents tailles. Cette mise à l'échelle est obtenue en introduisant un nombre sans dimension Υ combinant les différents paramètres du système (Fig. 2) :

$$\Upsilon = \left(\frac{R\omega^2}{g}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{R}{d}\right)^{\frac{1}{2}} f \tag{1}$$

où f est le degré de remplissage.



Figure 2. Rapport de pentes ($\theta_{max}/\theta_{mean}$) en fonction du paramètre Υ pour la mise à l'échelle de l'écoulement.

Il est intéressant de noter que cette mise à l'échelle reste aussi valable pour des conditions extrêmes (c'est-à-dire de petits tambours et de faibles remplissages) où les effets de taille finie dominent. En outre, on a également montré que la variabilité des forces de contact dépend linéairement de Υ , renforçant l'intérêt de ce paramètre pour la mise à l'échelle du processus de broyage.

4. Modélisation de la fragmentation des particules dans un tambour tournant

Des simulations qui prennent en compte à la fois la dynamique des écoulements dans un tambour tournant et la possibilité de casser les particules ont été réalisées en 2D, avec une méthode similaire à celle mise en œuvre à la section 2. La vitesse de rotation ω , le degré de remplissage f, la taille du cylindre R, et la forme initiale des particules ont été variées. Ces simulations ont permis d'identifier les zones dans le tambour où les particules sont susceptibles d'être endommagées et/ou de casser, ainsi que les modes de rupture privilégiés. L'évolution du broyage a été caractérisée en détail en considérant la variation de la taille moyenne des particules et l'évolution de la surface spécifique S du matériau granulaire. On a mis en évidence un temps caractéristique qui met à l'échelle l'ensemble des courbes d'évolution. L'analyse de ses variations en fonction des différents paramètres du système nous a permis de définir un nombre sans dimension :

$$\Gamma = \left(\frac{R\omega^{2}}{g}\right)^{\frac{3}{4}} f^{-1} \left(\frac{R}{d_{0}}\right)^{\frac{1}{4}} \left(\frac{\rho g d_{0}}{C_{n}}\right)^{\frac{3}{2}}$$
(2)

où *g* est l'accélération de la pesanteur, d_0 la taille initiale moyenne des particules, ρ leur densité et C_n la contrainte seuil de cohésion dans la direction normale. La Figure 3 montre la qualité de la mise à l'échelle obtenue pour le taux de broyage normalisé en fonction de Γ .



Figure 3. Taux de broyage L₋₋ en fonction de Γ (Eq. (2)). Les symboles correspondent à différents groupes de simulations pour lesquels un seul paramètre a été changé à la fois.

5. Effets des corps broyants

On a réalisé une étude numérique bidimensionnelle de l'évolution du broyage de particules dans un tambour tournant, partiellement rempli avec un mélange de boulets et de particules sécables (Fig. 4). En utilisant la même méthodologie qu'à la section précédente, des simulations ont été réalisées avec des tambours contenant des proportions variées de boulets et de poudre. On a analysé l'évolution en cours de broyage de différents paramètres décrivant l'état interne du milieu granulaire : distribution de tailles de particules, surface spécifique... On a observé que le broyage est plus rapide quand la taille des boulets est plus grande. Cependant, en raison de la dissipation d'énergie liée aux nombreuses collisions entre les boulets, le broyage devient moins efficace lorsque des quantités élevées de corps broyants sont utilisées. D'un autre coté, si le volume total de boulets est maintenu constant, l'effet de leur taille devient négligeable ; sauf pour les cas limites où ceux-ci sont trop petits ou trop grands devant la taille des particules. Finalement, on a montré que le volume des particules suit une décroissance exponentielle pendant le broyage. Un modèle d'évolution à trois classes de taille est proposé. Il prend en compte les taux de transition entre classes, ainsi que des effets physiques tels que l'écrantage en présence de petites particules [5].



Figure 4. Simulation d'un broyeur à boulets. Les zooms illustrent les modes de comminution dans différentes zones du broyeur. Le niveau de couleur, du clair au noir, représente le degré d'endommagement des particules.

6. Conclusions et perspectives

Les études réalisées dans cette thèse de doctorat ont porté sur la modélisation du broyage dans un tambour tournant, en proposant un modèle de fragmentation dynamique. Le régime d'écoulement en cascade a été caractérisé en détail, donnant lieu à une mise à l'échelle de ces écoulements. L'effet de la quantité et des tailles des boulets sur l'évolution du broyage a été étudié en considérant des écoulements avec des particules sécables. Les résultats obtenus montrent tout l'intérêt de la simulation numérique pour inférer des lois générales en tenant compte de l'évolution de la microstructure et de la rhéologie à l'échelle des particules. Ces travaux constituent une première étape dans la perspective d'une description complète des différents régimes de broyage. La caractérisation quantitative des corrélations entre les variables d'écoulement et le processus de fragmentation des particules est au cœur de cette quête.

7. Références

[1] Duran, J. Sables, poudres et grains. Eyrolles, Paris (1997).

[2] Guyon, É., Delenne, J.Y., Radjai, F. *Matière en grains*. Odile Jacob, Paris (2017).

[3] Orozco, L.F., Delenne, J.Y., Sornay, P., Radjai, F. Discrete-element model for dynamic fracture of a single particle. *Int. J. Solids Struc.*, 166, 47–56 (2019).

[4] A. Samimi, M. Ghadiri, R. Boerefijn, A. Groot, R. Kohlus, Effect of structural characteristics on impact breakage of agglomerates, *Powder Technol.*, 130, 428-435 (2003).

[5] Orozco, L.F., Delenne, J.Y., Sornay, P., Radjai, F. Discrete-element simulations of comminution in rotating drums: Effects of grinding media, *Powder Technol.*, 362, 157–167 (2020).

Rheological and adhesive properties of soft responsive hydrogels in aqueous media

M. Vahdati

Soft Matter Sciences and Engineering, ESPCI Paris, PSL University, Sorbonne University, CNRS, 75005, Paris

Direction de thèse : C. Creton, D. Hourdet

Key Words: Underwater rheology, Time-Salt superposition, Underwater adhesion, Bioadhesives, Hydrogels.

1. Introduction

Developing *generic* adhesives which can stick onto different surfaces in the presence of water remains a major challenge. Such generic adhesives could be partly inspired from hydrophobic pressure-sensitiveadhesives (PSAs) that rely on a fine balance of viscoelasticity to make rapid and intimate contact with substrates and dissipate large amounts of energy upon detachment [1]. Indeed, typical PSAs lose their performance on wet substrates due to their compromised wetting properties and excessive swelling.

Natural organisms such as sandcastle worms exploit a rich variety of molecular interactions to achieve underwater (UW) adhesion. Our current knowledge of these sophisticated UW adhesives is limited to microscopic adhesion experiments on small sample quantities from these animals and/or macroscopic systems incorporating multiple interactions [2]. The present work is the first to address rheological and adhesive properties of well-defined model systems based on individual molecular interactions under fully immersed conditions.

The first model system is an injectable hydrogel based on a novel copolymer composed of a thermoresponsive backbone and hydrophilic grafts. This topology allows the formation of a strong hydrophobic nano-scaffold just below body temperature. We have adapted a rheometer to perform reproducible probe tack experiments on these thermoresponsive hydrogels in both air and water. The second model system is based on complex coacervates from low molecular weight, hydrophilic polyelectrolytes, with a salt-induced sol-gel transition at physiological conditions. Based on salt concentration, these soft materials feature a wide range of mechanical properties from injectable fluids to viscoelastic sticky gels. We have proposed on a nanostructure based on Time Salt Superposition (TSS) [3] and UW probe tack experiments. The insights from this study pave the road towards potentially safer biomedical adhesives.

2. Experimental

2.1 Linear rheology in air and water

For the thermoresponsive hydrogel, experiments in air were performed on a stress-controlled rheometer (Thermo Scientific Haake RS600) using a cone-plate geometry (2° and r = 10 mm). The solution at room temperature was pipetted on the bottom plate followed by contact with the cone. The geometry was sealed off using a custom-built vapor trap to minimize evaporation. The sol-gel transition was studied by temperature sweeps at 2 °C.min⁻¹, where the sample was always in thermodynamic equilibrium.

All the rheological characterizations in water were performed on a DHR-3 rheometer (TA Instruments) equipped with a custom-built PMMA cup around the geometry (the same as before). In-situ gelation of the thermoresponsive hydrogel and its UW stability were investigated by time sweeps upon addition of preheated water (50 °C) into the cup (data not shown; the hydrogel showed a rapid switch (1 min) and remained stable in water for 15 h).

The coacervates were characterized within 0.01 and 100 rad.s⁻¹ under thermodynamic equilibrium, i.e. immersed in a solution at the same pH and salt concentration as their supernatant. Salt-induced solgel transition was determined to occur just below 0.1 M NaCl. Using a so-called Time-Salt Superposition, salt dependent shift factors were then applied to create a master curve, thereby expanding the accessible dynamics by 3-4 decades.

2.2 Probe tack in air and water

Figure 1a schematizes different steps of the probe tack experiment on a DHR-3 rheometer to test the thermoresponsive hydrogel (in air). A parallel plate configuration (sand blasted stainless steel, r = 10 mm) protected in a vapor trap was utilized. After pipetting the solution (I) and contact at a given thickness (II), the sample was heated above the transition temperature (III), followed by 10 min of waiting (IV). The top plate was then pulled off at a constant debonding velocity (V), and force was recorded as a function of time. For UW experiments, hot water was added into the PMMA cup in stage III. The reproducibility of this procedure has been rigorously verified.



Figure 1. (a) Different steps of the probe tack experiment on a rheometer. For UW experiments, hot water was added into the PMMA cup in stage III. (b) Custom built UW probe tack setup used to test coacervate-based adhesives in physiological salt concentrations.

Adhesive properties of two of the coacervates were investigated in physiological salt concentrations using a custom-built UW probe tack setup as shown in Figure 1b. The liquid-like 0.75 M coacervate, initially injectable, was tested upon exposure to 1 h of *salt switch* to form extra transient crosslinks for mechanical reinforcement [4]. The 0.1 M sample was already close to the critical gel point and hence quite viscoelastic and compliant, but not injectable. Despite the occurrence of no major salt switch, this sample was also tested after 1 h of immersion in either 0.1 M NaCl or Phosphate Buffered Saline (PBS).

From either procedure, nominal stress and nominal strain were obtained by dividing the force by the initial contact area and the displacement by the initial thickness, respectively. The work of adhesion, or the energy required to make unit surface area of the adhesive, was obtained from the area under stressstrain curves multiplied by the initial thickness.

3. Results and Discussion

3.1 A thermally triggered injectable underwater adhesive

The occurrence of the sol-gel transition in the solution/hydrogel of the thermoresponsive copolymer in water (8 wt%) was studied by means of both linear and nonlinear mechanical experiments, as presented in Figure 2a. The sol-gel transition from linear rheology is taken as the crossover of the storage and loss moduli (*G*' and *G*'', respectively), marked by the vertical dashed line. The solution below this temperature is transparent and characterized by *G*' < *G*'', while this trend is inversed (*G*' > *G*'') for the opaque gel. This can be summarized in the complex viscosity ($|\eta^*| = \frac{1}{\omega} \sqrt{G'^2 + G''^2}$, with ω the angular frequency),

whose clear increase marks a thermothickening behavior.



Figure 2. (a) The evolution of adhesion energy (at 2.5 s⁻¹) and complex viscosity (at 1 Hz) with temperature. The dashed line marks G' = G''. (b) Nominal stress-strain curves from probe tack experiments (50°C, 2.5 s⁻¹) in air and water along with pictures showing extensive fibrillation during final stages of debonding. The proposed nanostructure is schematized.

The only plausible gelation mechanism at this stage is the collapse of the backbones into hydrophobic domains percolating the swollen hydrophilic matrix, as shown by the schematic picture in Figure 2b. The domains then become more concentrated with temperature, leading to a gradual increase in complex viscosity. This picture is backed by SANS data (not shown) and nonlinear mechanical experiments (discussed in the following).

Figure 2a also presents the evolution of the work of adhesion (W_{adh}) with temperature, providing a novel means of capturing the sol-gel transition. In fact, adhesion energy appears more sensitive to the formation of a percolating nanostructure in the material, showing a substantial increase from 0.3 J.m⁻² in the liquid state (32°C) to 11.3 J.m⁻² just above the transition. Note that the corresponding rise in η^* is much more gradual. We believe this distinction is due to the nonlinear relaxation response of the hydrogel, which is accelerated in large deformations. W_{adh} then continues to grow, reaching the level of Post-It[®] notes by 50°C.

The probe tack curve at 50° C (in air) shown in Figure 2b bears a striking resemblance to that of a PSAs with: 1) a sharp increase in nominal stress during homogenous deformation of the layer, 2) a marked peak due to the occurrence and growth of different bulk instabilities, 3) the drop of stress to a plateau which coincides with the onset of fibrillation, 4) a second growth of stress as the filaments are stretched to very large strains; a hallmark of *strain-hardening*, and 5) cohesive failure [1]. The strain-hardening supports the proposed picture, where the hydrophobic nanostructure resists large deformations to minimize its exposure to water.

Qualitatively similar to acrylate-based PSAs with increasingly larger average molecular weights between crosslinks, the shape of the curves remains self-similar as the hydrogel becomes less cohesive at lower temperatures (curves not shown). Below the transition, a small initial peak was followed by a quick drop of stress to zero (h^{-5}) as a single filament was formed in the middle of the probe.

Unlike PSAs which lose 95 % of their adhesiveness under water, this hydrogel features a mere 30-40 % reduction in its W_{adh} (25 J.m⁻²). This is mainly because of the partially suppressed hardening and the higher viscosity of the protruding medium (water vs. air) leading to earlier failure. However, the similar shape of the curve suggests the hydrophobic nanoscaffold remains mostly intact [5].

3.2 Coacervates as adhesives in physiological environment

Figure 3a shows the master curve obtained from applying TSS procedure to the viscoelastic data of coacervates prepared at different salt concentrations by shifting the data of the dynamic moduli along the horizontal and the vertical axes using the shift factors



Figure 3. (a) Mastercurve obtained from viscoelastic data of coacervates at different salt concentrations. The inset demonstrates the proposed nanostructure for the coacervates. (b) Nominal stress-strain curves from UW probe tack experiments (0.2 s⁻¹) in the media indicated.
(c) The corresponding adhesion energies.

 a_s and b_s with reference to the 0.5 M sample. The dynamic response of our complex coacervates is typical of semi-dilute, unentangled polyelectrolyte solutions, with a Rouse-like relaxation behavior: at intermediate frequencies $(1/\tau_2 < \omega < 1/\tau_1)$ (where τ_1 and τ_2 are the relaxation times of the monomer and of the ideal polymer chain, respectively), the dynamic moduli scale with the square root of the angular frequency, $\omega^{0.5}$, while at low frequencies ($\omega < 1/\tau_2$) the response is typical of a viscoelastic fluid ($G'' \propto$ ω and $G' \propto \omega^2$ [6]. This is mainly controlled by the small molecular weight of our polyelectrolytes (with degrees of polymerization below 100), leading to an injectable coacervate at 0.75 M and a critical gel at 0.1 M salt. The occurrence of sol-gel transition in the vicinity of physiological salt concentration, reported for coacervates for the first time here, opens up many possibilities for biomedical applications such as tissue adhesion.

Figure 3b show nominal stress-strain curves from probe tack experiments after 1 h of immersion in media resembling physiological environments, with the adhesion energies given in Figure 3c. The stressstrain curves are generically similar and typical of soft, liquid-like adhesives and confined viscoelastic fluids, with an initial peak in stress, followed by a sharp fall. The slope of stress versus strain is then reduced enabling the adhesive to maintain a certain level of stress up to very large deformations. During this stage, both samples feature extensive fibrillation and bulk energy dissipation, yet with no indication of strain-hardening. This was expected since these adhesives are still in the *sol* state however close to the gel point (just below 0.1 M NaCl). Nonetheless, the 0.1 M sample is much stronger with an adhesion energy of 13.8 J.m⁻² in 0.1 M NaCl at 0.2 s⁻¹ (this material is highly rate dependent, with W_{adh} reaching 65 J.m⁻² at 2 s⁻¹).

In physiological environment (PBS), this adhesive appeared slightly softer (lower σ_{max}) and more stretchable (higher ε_{max}), with an overall higher adhesion energy of 16.4 J.m⁻². Such mechanical properties in a soft adhesive typically signal a biphasic nanostructure with a continuous phase of strong, polymer-rich regions (accounting for higher stress in large deformations) across a soft swollen matrix (corresponding to the lower peak stress). These regions are respectively marked with dashed lines in the nanostructure proposed in Figure 3a.

Although not injectable, this adhesive can be directly applied underwater. It also eliminates the need to a switch and can thus be used as an *instant-stick* solution in the form of adhesive tapes and patches.

4. Conclusions

This research highlights untapped potentials of hydrophobic and electrostatic interactions to develop soft UW adhesives. We have shown that with precise macromolecular design, it is possible to fine-tune the rheological properties of soft physical hydrogels for the purpose of UW adhesion. We have carefully designed and/or adapted mechanical experiments specifically useful for such soft materials. The thermoresponsive hydrogel marks the first instance of achieving rapid macroscopic UW adhesion based on hydrophobic interactions alone. We also developed coacervate-based UW adhesives, with a sol-gel transition tuned to physiological salt concentrations. These materials can be used either as injectable formulations or instant-stick adhesives.

Acknowledgements

This project is part of the BioSmart Trainee network. It has received funding from the EU's Horizon 2020 research and innovation program under the Marie-Slodowska grant agreement no. 642861.

References

[1] C. Creton, M. Ciccotti, Fracture and adhesion of soft materials: a review, *Reports Prog. Phys.*, 79, 46601 (2016).

[2] A. H. Hofman, I. A. van Hees, J. Yang, M. Kamperman, Bioinspired underwater adhesives by using the supramolecular toolbox, *Adv. Mater.*, 30, 1704640 (2018).

[3] Y. Liu, H. H. Winter, S. L. Perry, Linear viscoelasticity of complex coacervates, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 239, 46-60 (2017).

[4] M. Dompé F. J. Cedano-Serrano, M. Vahdati, L. van Westerveld, D. Hourdet, C. Creton, J. van der Gucht, T. Kodger, M. Kamperman, Underwater adhesion of multiresponsive complex coacervates, *Adv. Mater. Interf.*, 7, 1901785 (2019).

[5] M. Vahdati, G. Ducouret, C. Creton, D. Hourdet, Thermally triggered injectable underwater adhesives, *Macromol. Rapid Com.*, 41, 1900653 (2020).

[6] R. H. Colby, Structure and linear viscoelasticity of flexible polymer solutions: Comparison of polyelectrolyte and neutral polymer solutions, *Rheol. Acta*, 49, 425-442 (2010).

Caractérisation d'éco-matériaux terre-chanvre en prenant en compte la variabilité des ressources disponibles localement

T. Vinceslas

Univ. Bretagne-Sud, UMR CNRS 6027, IRDL, 56100, Lorient

Directeur de thèse : T. Lecompte

Résumé : Le projet de thèse vise à comprendre le comportement et mesurer les performances d'éco-matériaux isolants thermiques où la chaux aurait été substituée par de la terre crue, en vue de réduire drastiquement l'impact environnemental des bétons biosourcés. Dans ce cadre, l'étude vise à comprendre et lier le comportement rhéologique de suspensions de terre à leurs caractéristiques géotechniques, puis à étudier l'influence de la variabilité des constituants sur les performances mécaniques en compression et sur les performances hygrothermiques du terre-chanvre.

Mots-clé : Terre crue, Terre allégée, Rhéologie, Chanvre, Mécanique, Hygrothermie.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Dans le contexte de diminution de l'impact environnemental du secteur du bâtiment, les isolants contenant des matériaux bio-sourcés, tels que le chaux-chanvre, gagnent en intérêt et sont le sujet de nombreuses études scientifiques [1-4]. Cependant, la part de « non biosourcé » (chaux) dans l'impact environnemental du matériau n'est pas négligeable. La substitution de la chaux par de la terre comme liant dans le béton de chanvre permet de diviser par 20 l'énergie grise des systèmes d'isolation [5] et par 5 l'impact carbone [6]. Néanmoins, la terre crue présente des variabilités en fonction de son lieu d'extraction : granulométrie, type d'argile et composition chimique, entre autres. Jusqu'à aujourd'hui, ce sont les artisans qui, grâce à leur savoir-faire, s'assurent de la compatibilité d'une terre avec un mode constructif. L'objectif du travail de thèse vise à obtenir des connaissances scientifiques permettant de comprendre les liens entre la variabilité des constituants et les performances du matériau isolant. Cela nécessite dans un premier temps de caractériser la variabilité des matériaux constitutifs, puis de choisir des matériaux représentatifs de cette variabilité pour en étudier l'impact sur les performances de l'isolant. Dans un second temps, nous cherchons à compléter le savoir-faire des artisans par des essais de laboratoire et de chantier, pour améliorer la compréhension du comportement rhéologique de la terre-crue sous forme de barbotine (mélange de terre et d'eau). Enfin,

nous cherchons à caractériser le comportement hygrothermique et mécanique du terre-chanvre.

2. Matériaux et formulations

La collecte d'échantillons de terre a été réalisée avec un objectif : observer une plage importante de variabilité des terres. Ainsi, 28 terres ont été récupérées. Une matrice de consistance a été réalisée avec l'ensemble de ces terres, de manières à observer rapidement la variabilité. Cet essai, permettant d'avoir une première approche de l'écoulement des terres en fonction de leur teneur en eau, permet de mettre en évidence deux caractéristiques : l'activité argileuse et la granulométrie. Des essais de caractérisation géotechniques ont été réalisés sur chaque terre. Pour chaque paramètre caractérisé, plusieurs méthodes ont été comparées (granulométrie laser et sédimentation, capacité d'échange cationique et valeur au bleu, pycnomètre à air et à eau, limites d'Atterberg par cône de pénétration et coupelle de Casagrande / boudin). Les résultats de ces essais permettent de confronter les méthodes entre elles, et vis-à-vis de la matrice des consistances. Parmi les 28 terres, et selon les résultats de caractérisation, six terres ont été sélectionnées pour leur capacité à représenter la variabilité de l'ensemble. De plus, ces résultats ont été comparés aux résultats de la référence [7] pour montrer qu'ils couvrent une grande plage de la variabilité naturelle des terres de Bretagne. Ces six terres ont fait l'objet d'analyses plus poussées (DRX, ATG, ICP), puis ont été utilisées pour la fabrication

de barbotines à différentes teneurs en eau, ainsi que d'échantillons terre-chanvre.

Trois chènevottes provenant de deux chanvres différents ont été utilisées. Un chanvre, de variété Fedora 17, provient d'un producteur normand. Plus de caractéristiques sont décrites dans la référence [8]. L'autre chanvre est un chanvre industriel acheté en magasin.

La terre allégée est préparée en mélangeant les chènevottes et la barbotine. Les formulations réalisées permettent d'étudier l'influence du comportement argileux, du type de chanvre, du type de terre, ainsi que du type de mise en œuvre (banchage vs. projection). Deux types de géométries sont réalisées : cylindre 16 x 32 cm et cubes de 10 cm de côté. En dehors de la formulation de projeté, les échantillons sont fabriqués en cinq couches de masses équivalentes.

3. Comportement rhéologique des barbotines

3.1 Vers une modélisation du comportement

Le comportement des barbotines est celui d'un matériau à seuil, avant donc une cohésion interne, et il correspond aux comportements des suspensions argileuses étudiées dans la bibliographie. Les essais de laboratoire au rhéomètre nous ont permis de quantifier le seuil de cisaillement de barbotines réalisées avec six terres différentes. Les résultats de ces essais ont permis de mettre en avant plusieurs phénomènes : le seuil de cisaillement dépend fortement de la fraction volumique solide (teneur en eau) de la suspension, et cette dépendance est notamment régie par certaines caractéristiques géotechniques des terres; l'utilisation d'un modèle de type YODEL [9, 10] a permis de montrer que la granulométrie d'une terre et son taux d'argile sont des paramètres de premier ordre. Nous vérifions aussi ce phénomène en comparant les résultats de DRX et le comportement rhéologique. Ainsi, pour une même fraction volumique, plus une terre est argileuse, plus son seuil de cisaillement est élevé. Les caractéristiques des argiles (CEC, nature) semblent être de second ordre.

3.2 Méthodes de caractérisation du seuil de cisaillement

Les travaux de thèse ont aussi permis de démontrer la possibilité de mesurer le comportement rhéologique d'une suspension de terre par des tests simples et robustes. Six tests différents, dont deux ont été développés pour cette étude, sont comparés : rhéomètre, test d'étalement, test d'immersion, cône à paroi rugueuse, cône de Marsh et coupes de viscosité. Les mesures au rhéomètre ont servi de référence, dans une plage de limite d'élasticité comprise entre 0 et 500 Pa. Les résultats peuvent être résumés comme suit : les essais de cônes de Marsh ou de coupes de viscosité ne sont pas adaptés à la plage de seuils d'écoulement des barbotines ; l'essai d'étalement, l'essai d'immersion et le cône à paroi rugueuse ont donné des résultats satisfaisants. Tous ces tests sont faciles à transférer sur le terrain. Ces essais permettent d'évaluer la quantité d'eau à ajouter ou à enlever pour atteindre un seuil de cisaillement cible.

4. Caractérisation hygrothermique et mécanique de composite terre-chanvre

4.1 Performances hygrothermiques

Une attention particulière a été accordée aux protocoles et aux méthodes afin de comparer la variabilité des matériaux constitutifs avec d'autres sources d'incertitudes. Les propriétés de stockage thermique et hygrique ont été évaluées et les résultats indiquent que la température de séchage et l'humidité relative de séchage sont les paramètres les plus influents, en particulier sur la détermination de la teneur en eau. Différentes méthodes de caractérisation ont été utilisées (sorption : solutions salines et DVS; capacité calorifique au calorimètre: méthode continue ou par palier). Les résultats sont comparés et analysés, mais ne permettent pas de préconiser une méthode plutôt qu'une autre. La variabilité du matériau est évaluée à 3,5 % pour la capacité calorifique et à 16 % pour la teneur en humidité à 80 %HR, et est du même ordre de grandeur que les autres incertitudes. En outre, il a été constaté que l'utilisation d'une loi de mélange donne des résultats satisfaisants. La conductivité thermique varie entre 0,06 et 0,12 W.m-1.K-1 et dépend clairement de la masse volumique. Le facteur de résistance à la diffusion de vapeur d'eau se situe entre 2,24 et 4,14, tandis que le coefficient d'absorption capillaire varie entre 0,027 et 0,135 kg.m⁻².s^{-0.5}. L'ensemble des résultats de caractérisation hygrothermiques sont comparés aux récentes études sur le chaux-chanvre [11, 12]. Les performances des terres allégées et des chaux-chanvre sont du même ordre de grandeur.

4.2 Performances mécaniques

La bibliographie sur la caractérisation mécanique de bétons contenant des granulats biosourcés ne présente pas de manière consensuelle de méthode de mesure et de calcul des paramètres caractéristiques. Plusieurs questions sont soulevées dans cette étude, dans un souhait de clarifier les choix de méthode de caractérisation mécanique : choix de l'échelle d'observation de la déformation (mesure locale ou globale), géométrie de l'échantillon (cylindre ou cube) et méthode de traitement des résultats. Dans l'ensemble, les travaux ont permis de montrer que ces choix mènent à des représentativités différentes des résultats. Ensuite, différents paramètres d'influence sur le comportement mécanique ont été étudiés. D'abord, une observation au MEB des interfaces liant/chènevottes a permis de montrer que le retrait global (entre 0 et 3,6%) observé sur les échantillons n'entraîne pas de zone de décohésion entre les deux composants. Mais la composition du liant influence grandement les résultats. Selon les analyses réalisées dans cette étude, la granulométrie et la teneur en argile sont des paramètres d'influence de premier ordre. La chènevotte observe aussi une grande variabilité, notamment la granulométrie qui apparait comme facteur influencant le comportement mécanique du composite. De manière générale, les résultats de module d'élasticité et leur dispersion sont de même ordre de grandeur que pour les mélanges chaux-chanvre, malgré la variabilité des terres et des chanvres. Ainsi, la grande majorité des formulations présente des caractéristiques mécaniques satisfaisantes, au regard de l'application souhaitée.

5. Conclusion

Les résultats de l'étude montrent qu'il est simple de s'affranchir des variabilités des constituants pour répondre aux critères de performances exigés aujourd'hui. Un contrôle rhéologique de la barbotine, soit de sa teneur en eau et de sa teneur en argile, pourrait éventuellement permettre d'assurer les performances mécaniques et hygrothermique du mélange terre-chanvre mis en œuvre. Les travaux de rhéologie sur six terres sont actuellement étendus au 22 autres, de manière à valider le modèle et lier plus fortement comportement rhéologique et caractéristiques géotechniques.

Références

[1] V. Cerezo, *Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales: approche expérimentale et modélisation théorique*, Thèse de Doctorat, INSA Lyon (2005).

[2] T. Colinart, D. Lelievre, P. Glouannec, Experimental and numerical analysis of the transient hygrothermal behavior of multilayered hemp concrete wall, *Energy Build.*, 112, 1-11 (2016).

[3] T. Hung Pham, J. Férec, V. Picandet, P. Tronet, J. Costa, P. Pilvin, Etude expérimentale et numérique de la conductivité thermique d'un composite chaux-chanvre, *XXX^{èmes} Rencontres AUGC – IBPSA*, Chambéry (2012).

[4] J. Tronet, T. Lecompte, V. Picandet, C. Baley 2012 -Compression de blocs de chanvre-mesure du frottement, de la compressibilité et de la transmission des contraintes, *XXX*^{èmes} *Rencontres AUGC – IBPSA*, Chambéry (2012).

[5] L. Keefe, *Eath Building - Methods and Materials, Repair and Conservation*, Taylor & Francis, Abingdon (2005).

[6] R. Busbridge, *Hemp-Clay: an initial investigation into the thermal, structural and environmental credentials of monolithic clay and hemp walls*, Master Thesis, University of East London (2009).

[7] E. Hamard, B. Lemercier, B. Cazacliu, A. Razakamanantsoa, J.-C. Morel, A new methodology to identify and quantify material resource at a large scale for earth construction – Application to cob in Brittany, *Constr. Build. Mater.*, 170, 485-497 (2018).

[8] T. Vinceslas, T. Colinart, E. Hamard, A.H. de Ménibus, T. Lecompte, Light earth performances for thermal insulation: application to earth-hemp, in: *Earthen Dwellings and Structures*, B. V. Venkatarama Reddy, M. Mani, P. Walker (Eds.) Springer (2019).

[9] R.J. Flatt, P. Bowen, Yodel: A yield stress model for suspensions, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89, 1244-1256 (2006).

[10] R.J. Flatt, P. Bowen, Yield stress of multimodal powder suspensions: An extension of the YODEL (Yield Stress mODEL), *J. Am. Ceram. Soc.*, 90, 1038-1044 (2007).

[11] M. Rahim, O. Douzane, A.D. Tran Le, T. Langlet, Effect of moisture and temperature on thermal properties of three bio-based materials, *Constr. Build. Mater.*, 111, 119-127 (2016).

[12] R. Walker, S. Pavía, Moisture transfer and thermal properties of hemp–lime concretes, *Constr. Build. Mater.*, 64, 270-276 (2014).

[Abridged English version]

Lime and hemp mixtures is one of the best known eco-materials among the scientific community, building professionals and eco-friendly builders. The most environment impacting component in these mixtures is lime. The PhD-thesis study aims to understand the behaviour and measure the performance of thermal insulating eco-materials where lime has been substituted by raw earth, in order to drastically reduce the environmental impact. The first issue of this study is the representativeness of the results, with regard to the variability of the

mixture raw materials. 28 earth, collected across Brittany and Normandy, and three hemp shiv, were characterized. The characterization parameters are studied using several methods that will be compared. From these earth, six were selected to produce samples, representative of the whole earth variability. The slip, a mixture of earth and water, is then studied in order to establish correlations between the earth constituents and its rheological behaviour. Understanding this rheological behaviour allows us to propose on-site tests. Finally, the manufactured samples allow to assess the influence of material variability on the mechanical performances in compression and on the hygrothermal storage and transfer (heat/water vapour) performances of the earth hemp.

Rhéologie, Vol. 38 (2020)

Aliments céréaliers, une histoire de fibres et de films, racontée par la rhéologie

G. Della Valle

INRAE, Biopolymères Interactions et Assemblages (UR1268 – BIA), 44316 Nantes

Résumé : Cet article évoque l'ensemble des procédés de transformation de la farine des céréales en aliments, puis se focalise sur le comportement rhéologique de la pâte, en prenant en compte ses modifications structurales. Différentes méthodes utilisées pour déterminer les propriétés rhéologiques de la pâte sont évoquées et leurs résultats sont illustrés par l'effet de l'addition de fibres alimentaires, un facteur essentiel de la qualité nutritionnelle. La connaissance de ces propriétés, associée à des résultats d'imagerie, permet de préciser les mécanismes d'alvéolation de la pâte lors de la fermentation et de proposer un modèle simple intégrant les différentes échelles structurales. En conclusion, quelques perspectives sont esquissées pour déterminer les propriétés rhéologiques pour des formulations et des conditions opératoires réalistes.

Mots-clefs : Amidon, Bulles, Gluten, Pâte, Structure alvéolaire, Viscosité élongationnelle

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les aliments céréaliers sont largement consommés sous diverses formes à travers le monde, même s'ils ne sont plus la base de l'alimentation dans les pays occidentaux. En raison de leur structure alvéolaire, la plupart de ces aliments (pain, biscuits, gâteaux, snacks et céréales petit-déjeuner, etc.) peuvent être considérés, en première approche, comme des mousses solides, puisque leur masse volumique ($\rho^* \leq$ 0,5 kg/L) est largement inférieure à celle de leurs constituants ($\rho_s \approx 1.5$ kg/L). Ils sont obtenus par élaboration, puis cuisson, d'une pâte dont les différents niveaux d'organisation de la matière peuvent être illustrés, comme dans le cas de la pâte à pain, de l'échelle macroscopique à l'échelle microscopique (Fig. 1). Au niveau microscopique, la pâte peut être considérée comme un matériau composite, principalement constitué de grains d'amidon et de protéines éventuellement agrégées, contenant des fibres alimentaires provenant de la partie externe du grain (sons, dans le cas de farines complètes) et/ou de l'albumen amylacé (hémicelluloses dans la farine blanche), mélangés à d'autres ingrédients (eau, matières grasses, sucre, etc).

Depuis la récolte des céréales, la technologie est une chaîne de procédés qui joue un rôle majeur pour fournir aux consommateurs des aliments aux qualités sensorielles et nutritionnelles requises.

Après le stockage, la production de farine par l'opération de mouture résulte d'un compromis entre la nécessité d'éviter la contamination par des pesticides, des insectes, tout en tirant parti des composants



Figure 1. Images (et leur largeur) illustrant les différents niveaux de structure d'une pâte de farine de blé: (a) en fin de fermentation (largeur ≈ 10 cm); (b) structure

alvéolaire 3D en cours de fermentation, par microtomographie RX, parois en gris clair et alvéoles gazeuses en gris foncé (ESRF, European Synchrotron Radiation Facility, Grenoble ; 5mm) ; (c) morphologie (amidon a ; protéines p ; lipides l ; bulles de gaz en noir) imagée par MCBL, Microscopie Confocale à Balayage Laser (150 μm) et (d) grain d'amidon enchâssé par des filaments de gluten, en microscopie électronique à balayage (30 μm). Les images (a, c, d) proviennent d'INRAE.

des couches extérieures des grains, sources de fibres alimentaires (FA) et de micro-nutriments (minéraux, vitamines, etc). L'accroissement de la teneur en FA dans les aliments céréaliers est un bon moyen d'atteindre les recommandations de consommation de FA chez l'adulte (25 à 30 g par jour) [1]. Or, l'ajout de FA, dans le pain notamment, conduit à une réduction du volume de la mie. S'il a un effet plutôt bénéfique sur le plan nutritionnel en diminuant l'index glycémique [2], cet ajout induit des conséquences néfastes sur le plan organoleptique : croûte moins croustillante, mie sombre, trop ferme et plus sensible à l'émiettement.

Pour résoudre ces problèmes, il est nécessaire de réexaminer l'ensemble des procédés d'élaboration des aliments céréaliers, qui vont affecter le comportement rhéologique de la pâte et conduire à la structure finale de l'aliment. En raison de la complexité des mécanismes impliqués et de leur influence essentielle sur les propriétés sensorielles et nutritionnelles, la structuration des aliments est devenue un thème de recherche actif, propice à de nombreux défis scientifiques multidisciplinaires [3]. Dans cet article, nous nous efforcerons donc de nous appuyer sur les travaux de recherche anciens et récents, sans souci d'exhaustivité, et de les associer aux connaissances plus empiriques issues des savoirfaire professionnels [4]. Après une présentation des opérations de mise en œuvre de la pâte, nous aborderons le rôle de ses propriétés rhéologiques, les méthodes utilisées pour les déterminer, en les illustrant par l'effet de l'addition de FA. Ensuite, nous évoquerons l'apport de ces propriétés, associé à l'imagerie, pour élucider les mécanismes de transformation de la pâte, notamment lors de la fermentation. En conclusion, nous tenterons de dégager quelques perspectives, tant sur le plan scientifique pour les chercheurs, que pratique pour les consommateurs et les acteurs économiques.

2. Produits et opérations de transformation

La création de la structure alvéolaire caractéristique des aliments céréaliers, à partir de la farine et d'autres ingrédients, implique un large éventail d'opérations (Fig. 2). La farine de blé est constituée de 80% d'amidon, 10-12% de protéines (gluten) et 1 à 5% de fibres. A partir de ce milieu dispersé, deux types d'opérations peuvent être principalement distingués : celles destinées à la formation d'un milieu continu (la pâte ou un fondu dans le cas de l'extrusion) et celles modifiant la pâte ainsi formée, y compris l'alvéolation.

Lors du **pétrissage**, première opération de panification, les ingrédients sont d'abord mélangés et l'eau est répartie dans les constituants de la farine. Ensuite, le réseau de gluten est tissé, ce qui est à l'origine des propriétés d'extension de la pâte, puis de la rétention et de la stabilisation des alvéoles gazeuses. Une quantité importante d'air (porosité \geq 0,1) est piégée pendant le mélange.



Figure 2. Représentation systémique de l'élaboration d'aliments céréaliers à partir de farine de blé, avec les principaux états du produit (rectangles arrondis), les opérations (ellipses), les variables opérationnelles (dans le triangle; la flèche entre *EMS* et *T* illustre la dissipation d'énergie, en particulier dans le cas de l'extrusion) et les caractéristiques du produit (rectangles). L'extrusion intègre les deux séquences d'opérations alors que, dans le processus de panification, la seconde implique au moins trois opérations. Les flèches larges indiquent le flux de matière, alors que les fines signifient «... influence...» ou « ...est caractérisé par ... » (adapté de [5]).

Puis, la formation de bulles se poursuit, par **fermentation** pendant le repos de la pâte, pour créer la structure alvéolaire. La porosité croît alors de 0,1 à 0,7 environ. A l'issue de la fermentation, l'alvéolation est moins homogène, la porosité peut être proche de 0,5, par exemple, pour les petits pains croustillants, alors qu'elle peut atteindre 0,8 pour les pains à « hamburgers ».

Après pétrissage et repos, le **façonnage** peut induire une diminution de la porosité, par explulsion de gaz, ce qui modifiera la structure alvéolaire. Lors de cette étape de mise en forme, en pratique, des rouleaux de laminoir plus serrés conduisent à une structure alvéolaire plus homogène. Durant la **cuisson**, le gluten réticule et l'amidon fond ou gélatinise, la pâte se transforme en mie, la structure alvéolaire initalement fermée devient ouverte, la porosité est légèrement accrue, jusqu'environ 0,8 ($\rho^* \approx 0,25$ kg/L), sans que la taille des alvéoles ni l'épaisseur des parois ne soient fortement modifiées, et la croûte se développe, dans le cas de la baguette ou du pain français. La cuisson-extrusion est particulière car elle inclut toutes les opérations - à l'exception de la fermentation - dans une opération unique qui effectue le mélange, la mise en forme et l'alvéolation par expansion, en un temps caractéristique très court, inférieur à une minute. La farine y est transformée en une masse d'amidon fondu (Fig. 2), une matrice continue dans laquelle les macromolécules peuvent être dégradées en raison du cisaillement élevé. La structure alvéolaire est créée par expansion du fondu sous pression, à une température supérieure à 100°C, à la sortie de l'extrudeuse. L'expansion est une succession de mécanismes se déroulant en quelques fractions de secondes : les bulles créées dans la masse d'amidon fondu grossissent et vont coalescer, à mesure que la masse fondue s'effondre, ou se figer quand l'amidon devient vitreux, ce qui conduit à des structures alvéolaires plutôt hétérogènes et de faible densité (ρ^* \approx 0,15 kg/L), telles que celles des produits de grignotage (snacks) et de nombreuses céréales pour le petit-déjeuner.

Les biscuits représentent une large gamme de produits, depuis le populaire « Petit BeurreTM » jusqu'aux « crackers » et « cookies », basés sur des compositions diverses avec des teneurs en matière grasse et en sucres élevées, pouvant respectivement atteindre 25% et 50% en base sèche. Ils ont en commun une faible épaisseur, une densité plus élevée et une faible teneur en eau finale (< 5%). Même si les opérations sont très semblables à celles de la panification, la composition des biscuits, et en particulier leur faible teneur en eau, va conduire à des comportements très différents et variés, la phase continue de la pâte étant considérée comme un mélange de sucre et de matières grasses, plutôt qu'un réseau de gluten, conduisant à une matrice vitreuse après cuisson et refroidissement.

Les principales caractéristiques structurales, conditions opératoires et d'écoulement de la pâte sont résumées sommairement en Table 1, pour ces trois familles de produits et l'ensemble des procédés. Comme les polymères, lors de leur mise en oeuvre dans les procédés, les pâtes sont soumises à une large gamme de valeurs de contrainte et de (vitesse de) déformation, non seulement en cisaillement mais aussi, et surtout, en extension. Cependant, l'application de la rhéologie aux produits céréaliers, ainsi qu'aux biopolymères, est plus difficile du fait du nombre de composants, de leur variabilité, de leur sensibilité hydrothermique, de leur comportement irrégulier, dû par exemple à la présence de lipides provoquant des glissements, ou évolutif en raison de l'activité d'enzymes endogènes. Dans ce qui suit, nous nous focaliserons sur la pâte de farine de blé

pour la panification, qui a fait l'objet d'un nombre d'études considérable, et nous nous efforcerons de mentionner quelques résultats, plus rares, sur les pâtes à biscuits. Les propriétés rhéologiques des fondus à base d'amidon, qui conduisent aux produits de type « snack », mériteraient un article séparé en raison notamment, de la spécificité du procédé d'extrusion. Ce n'est que partie remise.

Aliment	Snack	Biscuit	Pain	Pain
Opération	Extru- sion	Laminage	Pétrissage	Fermen- tation
Vitesse de cisaillement (s ⁻¹)	10-10 ³	10 ² -10 ³	1-10 ²	-
Vitesse de déformation élongation- nelle (s ⁻¹)	1-10	1-10	10-1-10	10-4-10-3
Modèle structural	Fluide visque ux	Suspension de grains et agrégats dans une émulsion sucre / gras	Réseau de gluten enchâssant des grains d'amidon	Matrice gluten / amidon et films liquides séparant des alvéoles de gaz

Table 1. Principales caractéristiques des pâtes de produits céréaliers et leurs conditions de mise en œuvre.

3. Détermination des propriétés rhéologiques de la pâte et effet des fibres

3.1 Méthodes empiriques

En raison du rôle essentiel des propriétés rhéologiques dans l'évaluation de la qualité technologique d'une farine et donc de sa valeur commerciale, les industriels ont développé des méthodes de mesure empiriques, censées mimer les conditions du procédé [4]: le Farinographe[®] (Brabender Technologie, Duisbourg, Allemagne) mesure le couple développé lors du pétrissage afin de tracer une courbe de consistance, qui présente généralement un pic supposé indiquer l'optimum de développement de la pâte ; l'Extensographe® (Brabender Technologie) mesure la force nécessaire pour étirer en son milieu un cylindre de pâte afin d'en déterminer la résistance; l'Alvéographe[®] (Chopin Technologies, Villeneuve la Garenne) mesure la pression nécessaire à la rupture d'un film de pâte. L'aire sous la courbe de pression ainsi enregistrée serait reliée à la « force » de la farine ; le Rhéofermentomètre® (Chopin Technologies) permet de suivre le dégagement gazeux d'une pâte sous contrainte et ainsi de prévoir son aptitude à l'expansion lors de la fermentation. Bien que ces méthodes soient reproductibles et aient fait l'objet de normes professionnelles, leurs résultats, exprimés généralement en unités arbitraires, sont purement comparatifs et ne peuvent être interprétés directement. En effet, elles impliquent différents modes de déformation, non contrôlés, et ne peuvent conduire à une détermination pertinente des propriétés rhéologiques, d'autant moins s'il s'agit de déterminer des relations entre ces propriétés et la structure de la pâte.

3.2 En faibles déformations

Les mesures dynamiques en cisaillement, effectuées en faibles déformations ($\leq 0,1\%$ pour les pâtes de farine de blé), donc dans des conditions éloignées de celles rencontrées dans le procédé, ne conduisent généralement pas à de bonnes corrélations entre propriétés viscoélastiques de la pâte et performances de la farine [6]. Elles ont néanmoins permis de montrer que la pâte se comporte plus comme un solide que comme un liquide (G' > G'') et de mettre en évidence le rôle des gluténines de haut poids moléculaire (HMWG) et de leurs enchevêtrements dans la création du réseau de gluten [7]. De plus, l'incapacité des mélanges amidon/gluten à reproduire le comportement viscoélastique des pâtes de farine a mis indirectement en évidence le rôle des constituants mineurs, tels que les FA [8].

En restant dans le domaine linéaire, mais en compression ou en tension, l'analyse thermomécanique dynamique (DMA) permet de simuler le comportement de la pâte pendant la cuisson, et notamment la formation de la croûte [9], en suivant les variations du module de stockage E' avec la température. Quelle que soit la composition de la pâte, les courbes E'(T) présentent une valeur minimale E'min autour de 50°C et une valeur maximale E'max proche de 75°C (Fig. 3a). Le rapport E'max/E'min reflèterait ainsi l'amplitude des modifications structurales survenant dans cet intervalle de température, particulièrement l'agrégation des protéines de gluten (réticulation du réseau), plutôt que le gonflement des grains d'amidon [10, 11] : plus sa valeur est élevée, plus la thermoréticulation serait massive ; inversement, elle serait faible quand le réseau est déjà réticulé. Sa corrélation négative à l'énergie mécanique de pétrissage EMS suggère, en première approche, que cette énergie contribue à la création du réseau de gluten (Fig. 3b). Cette tendance peut être précisée grâce à l'apport de méthodes biochimiques, afin de découpler les effets mécaniques et cinétiques, notamment sur la fraction inextractible de polymères de gluténines [13].



Figure 3. (a) Exemple de thermo-rhéogramme de la pâte obtenu en DMA (10°C/min) et (b) variations du rapport

 E'_{max}/E'_{min} ainsi déterminé en fonction de l'énergie mécanique pendant un pétrissage de 10 min d'une pâte de farine de blé. Les étiquettes schématisent l'état de structuration du réseau de gluten (d'après [12]).

3.3 En grandes déformations

Les mesures effectuées en grandes déformations peuvent être reliées au comportement de la pâte dans le procédé. La viscosité en cisaillement $\eta(z)$ peut être mesurée par rhéométrie capillaire, sous réserve que les fluctuations de pression, liées au glissement et à la sensibilité de la structure de la pâte, soient contrôlées et réduites [14]. En rhéométrie rotationnelle (avec des plateaux rainurés), l'application de tests de fluage, en imposant des contraintes variées, peut également conduire à la détermination de $\eta(f)$ (Fig. 4a). En pratique, il convient d'abord de préparer quelques grammes de pâte dans des petits pétrins de laboratoire, comme le Mixograph[®]. La mesure continue du couple permet de détecter la formation du pic, qui reflète la consistance optimale de la pâte [15]. Les variations de viscosité ainsi obtenues peuvent être représentées par un modèle de Cross (Fig. 4b) :

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{j}{1 + \frac{j}{1 + \frac{j}{2}}}\right)}$$
(1)



Figure 4. Détermination de la viscosité de la pâte en cisaillement : (a) courbe de fluage-recouvrance illustrant la détermination de η , pour une valeur de vitesse de cisaillement ; et (b) courbes d'écoulement de pâtes de farine de blé, pures (o) et enrichies en FA insolubles (10%, •), déterminées par des tests de fluage (d'après [16]).

où η_0 est la viscosité de plateau ; aux valeurs de vitesse plus élevées, la viscosité décroît selon une loi puissance avec une pente -n ; la transition entre les deux régimes est marquée par la valeur de ζ_0 , dont l'inverse peut être considéré comme un temps de relaxation de la pâte, de l'ordre de 3 heures. La Figure 4b illustre l'accroissement de viscosité auquel conduit l'addition de FA insolubles.

La viscosité en cisaillement peut également être évaluée pendant le pétrissage, par la mesure du couple et donc de l'énergie mécanique spécifique (*EMS*), selon une relation du type :

$$\frac{EMS}{t_p \rho_p} = \eta \left(A_p \right)^{-1}$$
(2)

 t_p étant le temps de pétrissage ρ_p la masse volumique de la pâte ($\approx 1,2 \text{ kg/L [12]}$) et A_p une constante qui relie \therefore à la vitesse de rotation du bras de pétrin et dépend de sa géométrie. La courbe d'écoulement d'une pâte peut ainsi être utilisée pour déterminer A_p (= 1,55 pour un pétrin à spirale de capacité 5 kg [12]) et comparer les performances de différents pétrins, notamment leur capacité à dissiper ou à stocker l'énergie au sein de la pâte. En outre, les pétrins mettent également en œuvre des déformations en extension, supposées plus favorables à la création du réseau de gluten, alors qu'un cisaillement intense conduirait à sa dégradation [17].

La viscosité bi-extensionnelle ou élongationnelle biaxiale η_e est la propriété par laquelle la pâte résiste à la croissance des alvéoles gazeuses durant la fermentation. Elle met en évidence son caractère rhéodurcissant (« strain-hardening »), qui reflète ses capacités de rétention gazeuses et de stabilité du pâton au repos [18]. Cette propriété est donc importante pour évaluer les performances d'une farine. Le test d'étirement de l'anneau, mis au point par Tschoegl et al. [19], permet d'accéder à la viscosité élongationnelle uniaxiale. La viscosité bi-extensionnelle est habituellement déterminée par un test de compression uniaxiale en conditions lubrifiées (LSF, Lubricated Squeezing Flow en anglais), initialement mis au point par Chatraei et al. [20], et dont les applications aux pâtes de farine de céréales ont été revues par Launay et Michon [21]. Les mesures de la contrainte σ , de la déformation équi-biaxiale ε_e et de la vitesse de déformation ¿, conduisent à la détermi-

nation de η_e selon l'équation :

$$\sigma = \eta_e \qquad \qquad I\varepsilon_e \tag{3}$$

où K et m sont respectivement les indices de consistance et d'écoulement, définis pour une déformation constante, et SHI (Strain Hardening Index) est l'indice de rhéo-durcissement (> 1). Même si elle se comporte comme un solide plutôt qu'un fluide, la pâte n'atteint jamais un véritable état d'équilibre. Cependant, la comparaison des résultats d'essais de LSF effectués à vitesse de déplacement et à vitesse de déformation constantes [22] montre que la viscosité élongationnelle peut être exprimée par une loi puissance, déduite, pour une déformation constante, de l'équation (3) (voir insert Fig. 5). L'évaluation conjointe des comportements en cisaillement et en extension a permis à Mohammed et al. [25] de proposer un modèle composite micromécanique et de mettre en évidence la décohésion entre le réseau de gluten et les grains d'amidon au sein de la pâte.

Dans le cas des pâtes pétries à énergie croissante, la corrélation négative entre la consistance K et le rapport E'_{max}/E'_{mi} (Fig. 5) suggère que la structuration accrue du réseau de gluten (voir Fig. 3) accroit la viscosité elongationnelle. En revanche, l'augmentation de la viscosité élongationnelle avec l'addition de fibres alimentaires reflèterait un renforcement de la

pâte, à l'instar d'une suspension dont on augmenterait la fraction volumique solide F_v , plutôt qu'une structuration accrue du réseau. En effet, les FA peuvent inhiber la création de liaisons S-S (ou ponts disulfure), responsables de la création du réseau de gluten, voire diminuer sa teneur en eau en raison de leur capacité d'absorption élevée [26, 27]. En raison de la multiplicité de ces effets, les variations des valeurs de K en fonction de F_v ne peuvent pas être décrites de manière satisfaisante par un modèle rhéologique usuel de suspension [5].



Figure 5. Variations des consistances normalisées de pâtes pétries à différentes *EMS* (•), avec addition de FA insolubles (sons de blé, •) et solubles (inuline + maltodextrines, \circ) en fonction du rapport E'_{max} / E'_{min} . L'insert montre les segments de courbes d'écoulement élongationnel à différentes déformations, pour déterminer K. Les farines initiales n'étant pas identiques pour ces 3 séries, les grandeurs rhéologiques ont été normalisées par leurs valeurs obtenues dans des conditions de référence identiques (*EMS* \approx 25 kJ/kg, sans ajout de FA) (d'après [12, 23, 24]).

En pratique, lors du pétrissage, l'ajout de FA provoque un accroissement de viscosité et l'apparition de phénomènes de collant, qui pénalisent l'aptitude de la pâte à la transformation et conduisent à la densification des pains riches en fibres. Les boulangers s'efforcent de compenser ces effets en ajoutant du gluten vital et par le recours à des enzymes susceptibles de solubiliser ces fibres.

Enfin, pour ne pas quitter ce paragraphe sans biscuits, mentionnons que, pour cette famille d'aliments, les pâtes n'ont pas fait l'objet de telles mesures en larges déformations. En effet, leur comportement est encore plus difficile à maîtriser que celui de la pâte à pain, sans doute en raison de l'importante quantité de lipides, ce qui souligne la nécessité de développements techniques. Pour remédier à cette lacune, il peut être fait appel à une évaluation sensorielle, éventuellement complétée par des essais au Farinograph[®] pour déterminer le niveau d'hydratation optimal de la pâte lors du remplacement partiel de sucres et lipides par des protéines et des FA [28]. Les mesures effectuées en faibles déformations, dans le domaine linéaire ($\gamma \le 0,2\%$), montrent que ces pâtes se comportent comme un gel, rapidement déstructuré à des déformations supérieures, mais qui recouvre sa structure après repos [29].

4. Mise en place de la structure alvéolaire

Les propriétés rhéologiques de la pâte, et notamment sa viscosité élongationnelle η_e , interviennent directement lors de l'opération de fermentation (Fig. 2). Elles contrôlent la croissance de bulles, ou d'alvéoles gazeuses, selon l'équation (4) (d'après Amon et Denson [30]), obtenue en négligeant les effets de tension de surface air /pâte et la gravité :

où R est le rayon de la bulle de gaz, ici le CO₂ produit par la fermentation, et P_v sa pression interne. L'analyse des images de croissance de bulles dans la pâte, acquises par microtomographie aux rayons X (XRT) (Fig. 6a,b), montre que leurs cinétiques suivent bien l'équation (4), pour des valeurs de porosité de la pâte inférieures à 0,4, et que les valeurs de 🦾 se situent dans l'intervalle 10⁻⁴ - 10⁻³ s⁻¹ [31]. Au-delà de cette valeur de porosité, les bulles cessent de croître librement et entrent en contact, voire coalescent. Ce phénomène, qui peut conduire à l'effondrement de la pâte [18, 32], peut être quantifié, à l'échelle macroscopique, par le temps caractéristique t_r de la cinétique du rapport de forme du pâton $R_{f}(t)$ pendant la fermentation (voir aussi l'insert Fig. 7), déterminée par suivi video et analyse d'images [33, 34] et définie par:

$$R_{f}(t) = \frac{H}{L_{max}(t)} = A_{r} \exp\left(-\frac{t}{t_{r}}\right) + R_{f\infty}$$
(5)

où *H* est la hauteur du pâton, L_{max} sa largeur (ou diamètre) maximum, $R_{f\infty}$ la valeur asymptotique de R_f et A_r est tel que ($R_{f\infty}+A_r$) prend la valeur initiale du rapport de forme [34]. Plus t_r est faible, plus l'effondrement du pâton est rapide. L'effondrement serait limité par la création de films liquides, issus de la phase liquide de la pâte, qui a migré pendant la fermentation, et qui contient des composés tensio-actifs, lipides polaires et complexes polysaccharides-protéines [35, 36]. Ces résultats confirment ainsi l'hypothèse initalement émise par Gan et al. [32] selon laquelle la pâte en fin de fermentation serait un



Figure 6. Sections d'images 3D acquises en tomographie RX (ESRF, Grenoble, résolution 5 μm, Ø 5 mm) à des temps de fermentation de 80, 100 et 120 mn (de gauche à droite), pour une pâte de pain de mie (a) et enrichie en fibres de sons de blé (b). (c) Représentation schématique d'un volume élémentaire de pâte en fin de fermentation : l'alvéole gazeuse est délimitée par des films issus de la phase liquide de la pâte et enchâssée dans une matrice continue d'amidon (grains en gris clair)/gluten (d'après [30]).

milieu triphasique, avec une matrice gluten/amidon continue enchâssant des alvéoles gazeuses, ellesmême séparées par ces films liquides (Fig. 6c). Cette représentation permet de décrire l'équilibre de la pâte par un nombre sans dimension, analogue au nombre capillaire utilisé pour appréhender les milieux biphasiques, tels qu'émulsions et mousses liquides [37], et qui serait défini par :

$$Ca^* = \frac{\sigma e_m^2}{\Gamma R} \tag{6}$$

où Γ est la tension superficielle des films, mesurée sur la liqueur extraite de la pâte par centrifugation [35, 36], σ la contrainte élongationnelle définie par l'équation (3), e_m est l'épaisseur moyenne des parois de pâte et *R* le rayon moyen des bulles, toutes deux déterminées par XRT. Pour une valeur de porosité de



Figure 7. Variations du temps caratéristique de fermentation de la pâte, défini comme illustré dans l'insert et dans l'équation (5), en fonction du nombre capillaire Ca* calculé selon l'équation (6) pour des pâtes de compositions différentes ($r^2 = 0,78$) (d'après des données de Turbin-Orger et al. [30]).

l'ordre de 0,6, pour différentes compositions de pâtes, incluant sucres et lipides, les valeurs de Ca* se situent dans l'intervalle 0,1 - 1 selon Turbin-Orger et al. [31]. Ces valeurs sont directement corrélées à celles de t_r (Fig. 7) : plus la viscosité élongationnelle de la matrice amidon/gluten est élevée, la tension de surface de la phase liquide et la taille des alvéoles faibles, plus le pâton sera stable – ou s'effondrera moins vite.

Outre le passage de l'échelle macroscopique au niveau microscopique, ce modèle élémentaire permet d'expliquer le rôle des émulsifiants ajoutés, notamment lors de l'élaboration industrielle du pain de mie, et dont l'addition contribuerait à diminuer la valeur de Γ . Cependant, il ne permet pas de prendre en compte l'effet des fibres alimentaires solides (FA), dont l'effet majeur, lors de la fermentation, serait de déstabiliser les interfaces gaz-liquide, voire de rompre les films liquides, et donc de provoquer un effondrement prématuré de la pâte [26]. Outre l'accroissement de viscosité, cette hypothèse, également suggérée par les formes moins régulières (plus polygonales) des alvéoles (Fig. 6b), viendrait expliquer la densification des pâtes et donc des mies des pains enrichis en FA. En effet, la cuisson vient essentiellement former une croûte et figer la structure alvéolaire en effectuant une transition de la pâte vers la mie par rupture de ces films liquides, sans véritablement bouleverser la structure alvéolaire [38, 39]. La structure alvéolaire des pâtes étant largement acquise après façonnage et en fin de fermentation, les résulats précédents revêtent donc une importance pratique non négligeable, quel que soit le mécanisme précis d'action des fibres.

5. Conclusion

Ce point de (re)vue synthétique s'appuie sur l'importance reconnue du rôle de la rhéologie dans la transformation des produits céréaliers. Les propriétés rhéologiques de la pâte peuvent être évaluées par différentes méthodes, empiriques ou plus scientifiques, en faibles et grandes déformations, sans qu'aucune d'elles ne puisse, seule, prédire les performance d'une farine dans le procédé, ni véritablement appréhender sa structure et ses modifications. Nous nous sommes focalisés sur la pâte de farine de blé et n'avons pas traité d'autres céréales, et peu évoqué d'autres ingrédients (sucre, matières grasses, etc.). Nous avons examiné l'effet de l'addition de fibres alimentaires, car c'est un facteur favorable à une alimentation plus saine, qui s'inscrit dans les enjeux du développement durable par une exploitation plus complète des céréales (grains entiers). De ce point de vue, l'enrichissement des aliments céréaliers en protéines de légumineuses devrait également être abordé pour favoriser la transition protéique, de l'animal vers le végétal. Quelle que soit la formulation envisagée, les propriétés rhéologiques peuvent, et doivent, être déterminées dans des conditions réalistes, en adaptant les méthodes évoquées ici, voire en les couplant à l'imagerie, comme illustré succinctement dans cet article, et ensuité être appliquées dans des modèles prédictifs du comportement de la pâte dans les procédés.

Parmi les principaux résultats présentés, nous avons vu que l'amplitude des variations du module de stockage en fonction de la température donne un aperçu de la structuration de la pâte, voire du réseau de gluten et des ses interactions avec les autres composants. Cette grandeur est à la fois reliée à l'énergie mécanique fournie lors du pétrissage et à la viscosité bi-extensionnelle de la pâte. Toutefois, elle ne permet pas d'appréhender complètement l'effet des fibres alimentaires, dont l'addition conduit à un accroissement de la viscosité, et donc de la résistance de la pâte à la croissance des alvéoles gazeuses lors de la fermentation. Outre un effet de déstabilisation des films liquides, ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi l'addition de fibres conduit à une densification finale du pain et donc à une moindre acceptabilité par le consommateur. Ces phénomènes peuvent être décrits par des modèles élémentaires, dont l'application à la chaîne de transformation, une fois intégrée aux savoir-faire professionnels existant, permettrait de mieux prévoir les propriétés finales des aliments céréaliers et d'adapter les procédés afin de concevoir des aliments ayant des propriétés sensorielles et nutritionnelles ciblées. A cet égard, signalons que les travaux scientifiques sur le devenir des aliments dans le tube digestif, incluant la mastication, sont en plein essor, et que la rhéologie peut également y apporter une contribution significative.

Enfin, cet article montre que, malgré un nombre d'études croissant, le chercheur et l'industriel sont toujours dans le pétrin, lorsqu'il s'agit de coincer les bulles pour faire mousser les céréales. Sans nécessairement les mener à la baguette, il reste donc encore du pain sur la planche pour les scientifiques qui ont la fibre.

Remerciements

Cet article reprend plusieurs années de travaux qui ont bénéficé d'échanges enrichissants avec de nombreux collègues que je tiens à remercier ici, tant au sein de l'UR-BIA et de l'équipe MC2 bien sûr, que, plus largement, dans INRAE ou d'autres établissements, voire au sein du GFR, et avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler dans le cadre de différents projets collaboratifs pluridisciplinaires, nationaux et européens. Je remercie également Santiago Arufe-Vilas, Perrine Babin, Maren Bonnand-Ducasse, Fabien Le Bleis, Jocelyn Rouillé, Aamir Shehzad et Arnaud Turbin-Orger, qu'il m'a été agréable d'encadrer pendant leur thèse de doctorat.

Références

[1] S. Bertrais, K. Castetbon, M. Deheeger, S. Hercberg, M.F. Rolland Cachera, C. Savanovitch, Situation et évolution des apports alimentaires de la population en France, 1997-2003, in : *Institut de veille sanitaire*, Saint-Maurice (2005).

[2] L. Saulnier, V. Micard, G. Della Valle, Structure du pain et index glycémique. *Cahiers Nut. Diét.*, 49, 61-66 (2014).

[3] A. Donald. Food for thought, *Natur. Mat.*, 3, 579–581 (2004).

[4] P. Roussel, H. Chiron. *Les pains français. Evolution, qualité, production.* Mae Erti Ed. Vesoul (2002).

[5] G. Della Valle, H. Chiron, A. Le Bail, L. Saulnier. Food structure development in cereal and snack products. In: *Handbook on Food Structure Development*, F. Styropoulos, A. Lazidis, I.T. Norton Eds., RSC, Cambridge (2019).

[6] V. Stojceska, F. Butler. Investigation of reported correlation coefficients between rheological properties of the wheat bread doughs and baking performance of the corresponding wheat flours. *Trends Food Sci. Tech.*, 24, 13-18 (2012).

[7] B. J. Dobraszczyk. The physics of baking: rheological and polymer molecular structure-function relationships in breadmaking. *J. Non-Newt. Fluid Mech.*, 124, 61-69 (2004).

[8] S. Uthayakumaran, M. Newberry, N. Phan-Thien, R. Tanner, Small and large strain rheology of wheat gluten. *Rheol. Acta*, 41, 162-172 (2002).

[9] F.M. Vanin, C. Michon, G. Trystram, T. Lucas, Simulating the formation of bread crust in DMTA rheometer. *J. Cereal Sci.*, 51, 277-283 (2010).

[10] A. Angioloni, M. Dalla Rossa, Dough thermomechanical properties: influence of sodium chloride, mixing time and equipment. *J. Cereal Sci.*, 41, 327-331 (2005).

[11] J. Rouille, H. Chiron, P. Colonna, G. Della Valle, D. Lourdin, Dough/crumb transition during French bread baking. *J. Cereal Sci.*, 52, 161-169 (2010).

[12] A. Shehzad, H. Chiron, G. Della Valle, B. Lamrini, D. Lourdin, Rheological and energetical approaches of wheat flour dough mixing. *J. Food Eng.*, 110, 60-70 (2012).

[13] F. Baudouin, T.L. Nogueira, A. Van der Mijnsbrugge, S. Frederix, A. Redl, M.H. Morel. Mechanochemical, activation of gluten network development during dough mixing. *J. Food Eng.*, 283, 110035 (2020).

[14] E. Breuillet, E. Yildiz, B. Cuq, J. Kokini. Study of the anomalous capillary Bagley factor behavior of three types of wheat flour doughs at two moisture contents. *J. Text. Studies*, 33, 315-340 (2002).

[15] P.W. Gras, H.C. Carpenter, R.S. Anderssen, Modelling the developmental rheology of wheat flour dough using extension tests. *J. Cereal Sci.*, 31, 1-13 (2000).

[16] M. Bonnand-Ducasse, G. Della Valle, J. Lefebvre, L. Saulnier. Effect of wheat dietary fibres on bread dough development and rheological properties. *J. Cereal Sci.*, 52, 200-206 (2010).

[17] D. Peressini, S.H. Peighambardoust, R.J. Hamer, A. Sensidoni, A.J. van der Goot, Effect of shear rate on microstructure and rheological properties of sheared wheat doughs. *J. Cereal Sci.*, 48, 426-434 (2008).

[18] T. van Vliet, A.M. Janssen, A.H. Bloksma, P. Walstra, Strain hardening of dough as a requirement for gas retention. *J. Text. Studies*. 23, 439-460 (1992).

[19] N.W. Tschoegl, J.A. Rinde, T.L. Smith. Rheological properties of wheat flour doughs. *Rheol. Acta*, 9, 223-237 (1970).

[20] S.H. Chatraei, C.W. Macosko, H.H. Winter. Lubricated squeezing flow: a new biaxial extensional rheometer. *J. Rheol.*, 25, 433-443 (1981).

[21] B. Launay, C. Michon, Biaxial extension of wheat flour doughs: lubricated squeezing flows and stress relaxation properties. *J. Text. Studies*, 39, 496-529 (2008).

[22] J.D. Kouassi-Koffi, B. Launay, S. Davidou, L.P. Kouame, C. Michon, Lubricated squeezing flow of thin slabs of wheat flour dough: comparison of results at constant plate speed and constant extension rates. *Rheol. Acta*, 49, 275-283 (2010).

[23] F. Le Bleis, L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle, L. Saulnier. Processing wheat flour dough and French bread enriched with wheat bran. *J. Cereal Sci.*, 65, 167-174 (2015).

[24] S. Arufe-Vilas, I. Auzeloux-Savary, H. Chiron, J. Doré, L. Saulnier, G. Della Valle. Processing and rheological properties of wheat flour dough and bread containing high levels of soluble fibres blends. *Food Res. Int.*, 97, 123-132 (2017).

[25] M.A.P. Mohammed, M.N. Tarleton, M.N. Charalambides, J.G. Williams, Mechanical characterization and micromechanical modeling of bread dough. *J. Rheol.*, 57, 249-272 (2013).

[26] M.W.J. Noort, D. van Haaster, Y. Hemery, H.A. Schols, R.J. Hamer, The effect of particle size of wheat bran fractions on bread quality - Evidence for fibre-protein interactions. *J. Cereal Sci.*, 52, 59-64 (2010)

[27] A. Mis, M. Krekora, Z. Niewiadomski, D. Dziki, A. Nawrocka, Water redistribution between model bread dough components during mixing. *J. Cereal Sci.*, 95, 103035 (2020).

[28] C. Villemejane, P. Roussel, S. Berland, P. Aymard, C. Michon, Technological and sensory tools to characterize the consistency and performance of fibre-enriched biscuit doughs. *J. Cereal Sci.*, 57,551-559, (2013).

[29] A.S. Contamine, J. Abecassis, M.H. Morel, B. Vergnes, A. Verel, The effect of mixing conditions on the quality of dough and biscuits. *Cereal Chem.*, 72, 516-522 (1995).

[30] M. Amon, C.D. Denson, A study of the dynamics of the growth of closely spaced spherical bubbles. *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1026-1034 (1984).

[31] A. Turbin-Orger, P. Babin, E. Boller, L. Chaunier, H. Chiron, G. Della Valle, R. Dendievel, A.L. Réguerre, L. Salvo. Growth and setting of gas bubbles in a viscoelastic matrix imaged by X-ray microtomography: the evolution of cellular structure in fermenting wheat flour dough. *Soft Mat.*, 11, 3373-3384 (2015).

[32] Z. Gan, P.R. Ellis, J.D. Schofield, Mini Review : Gas cell stabilisation and gas retention in wheat bread dough. *J. Cereal Sci.*, 21, 215-230 (1995).

[33] A. Romano, G. Toraldo, S. Cavella, P. Masi, Description of leavening of bread dough with mathematical modelling. *J. Food Eng.*, 83, 142–148 (2007).

[34] A. Shehzad, H. Chiron, G. Della Valle, K. Kansou, A. Ndiaye, A.L. Réguerre, Porosity and stability of bread dough during proofing determined by video image analysis for different compositions and mixing conditions. *Food Res. Int.*, 43, 1999-2005 (2010).

[35] C. Primo-Martin, R.J. Hamer, H.H.J. de Jongh, Surface layer properties of dough liquor components: are they key parameters in gas retention in bread dough. *Food Biophys.*, 1, 83-93 (2006). [36] A. Turbin-Orger, G. Della Valle, J.L. Doublier, A.L. Fameau, S. Marze, L. Saulnier. Foaming and rheological properties of the liquid phase extracted from wheat flour dough. *Food Hydrocol.*, 43, 114-124 (2015).

[37] R.G.M. van der Sman, A.J. van der Goot, The science of food structuring. *Soft Mat.*, 5, 501-510 (2008).

[38] A.P. Singh, M. Battacharya, Development of dynamic modulus and cell opening of dough during baking. *J. Text. Studies*, 36, 44-67 (2005).

[39] G. Della Valle, H. Chiron, L. Cicerelli, K. Kansou, K. Katina, A. Ndiaye, M. Whitworth, K. Poutanen. Basic knowledge models for the design of bread texture. *Trends Food Sci. Tech.*, 36, 5-14 (2014).

[Abridged English version]

Rheological storytelling of cereal foods, with fibers and films

This article discusses the processing of cereal flours into foods, and focuses on the dough rheological behavior, taking into account its structural changes. Various methods are used to determine the dough rheological properties, and their results are illustrated by the effect of the addition of dietary fibres, an essential factor in nutritional quality. The knowledge of these properties, combined with results from imaging, makes it possible to ascertain the mechanisms of cellular structure creation during dough fermentation and to suggest a simple model that integrates the different structural scales. In conclusion, some prospects are drawn to determine the rheological properties for realistic recipes and operating conditions.

Rhéologie, Vol. 38 (2020)



PRIX DE THESE

GROUPE FRANÇAIS DE RHEOLOGIE

Le Groupe Français de Rhéologie décerne annuellement un prix destiné à récompenser des travaux de recherche effectués dans le cadre d'une thèse de doctorat

Montant du Prix : 1 500 Euros

REGLEMENT:

Le prix sera attribué à un candidat ayant soutenu une thèse en France ou en co-tutelle avec la France, soit spécifiquement dans le domaine de la Rhéologie, soit dans un domaine où les outils théoriques et/ou expérimentaux de rhéologie auront été largement utilisés.

Les candidats doivent avoir soutenu leur thèse entre le 1^{er} janvier et le 31 décembre de l'année précédente. Ils devront faire acte de candidature avant le 15 mars de l'année en cours.

Le dossier de candidature sera constitué d'un résumé de trois pages rédigé selon les consignes aux auteurs de la revue Rhéologie, de la copie des rapports de thèse et de soutenance, d'un curriculum vitae et de deux exemplaires de la thèse. Tous ces documents seront envoyés par voie électronique sauf les deux exemplaires de thèse qui seront transmis par voie postale.

REMISE DU PRIX :

Le lauréat s'engage à faire une communication orale lors du colloque annuel du GFR durant lequel il recevra son prix de thèse. Le jury est composé de spécialistes du secteur de la recherche académique ou industrielle.

Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Alain Ponton – Matière et Systèmes Complexes alain.ponton@univ-paris-diderot.fr UMR CNRS et Université Paris Diderot-Paris 7 Bâtiment Condorcet – Case 7056 75205 Paris Cedex 13

BOURSE de CONGRES GROUPE FRANCAIS DE RHEOLOGIE

Le Groupe Français de Rhéologie offre des bourses destinées à faciliter la participation de jeunes chercheurs souhaitant présenter une communication à des congrès internationaux dans le domaine de la Rhéologie. Dans la limite des frais réels, cette bourse pourra être de

750€

CANDIDATURE

La bourse sera attribuée à un jeune chercheur, membre du GFR, doctorant ou post-doctorant dans une université ou un centre de recherches public, en France ou dans un pays en émergence.

La candidature devra être accompagnée d'un CV, du résumé soumis au congrès et d'une lettre de motivation soulignant la pertinence du congrès vis-à-vis des recherches du demandeur. Le candidat pourra joindre toute lettre de recommandation utile à l'appui de son dossier.

La candidature sera transmise avant le 1^{er} mars, le 1^{er} mai ou le 1^{er} novembre, la commission d'examen se réunissant pour étudier les demandes en cours trois fois par an, en mars, mai et novembre. Les dossiers de candidatures devront être adressés à :

Secrétaire Général du GFR- Elisabeth Lemaire InPhyNi, UMR 7010

Université Nice-Sophia Antipolis, Parc Valrose, 06108, Nice Cedex 2

VERSEMENT de la BOURSE

Les lauréats recevront leur bourse dès que leur participation au congrès sera assurée et sous réserve que les engagements pris aient été tenus. Notamment, et au plus tard trois mois après la clôture du congrès, les lauréats devront avoir soumis un article dans la revue Rhéologie et un compte rendu d'une page sur ce que le congrès leur a apporté sur le splan scientifique, professionnel, humain... Ce témoignage pourra être publié dans la revue Rhéologie ainsi que sur le site web du GFR.

Plus d'infos : www.legfr.org

Consignes aux auteurs de *Rhéologie* (18 pts, après: 10)

P. Coussot et J.L. Grossiord (12 pts, après : 6)

Groupe Français de Rhéologie (10 pts Italiques, après : 30)

Résumé : Les auteurs sont invités à respecter les consignes décrites ci-après qui, compte tenu du mode d'édition actuel de la revue *Rhéologie*, faciliteront le processus éditorial. (10 pts, après : 10)

Mots-clé : Rhéologie, consignes, auteurs (10 pts, après : 10)

[Abridged English version on last page] (mention à conserver, Arial Narrow, 12 pts)

1. Introduction (12 points, après : 8)

Les auteurs sont encouragés à limiter la longueur de leurs articles à une dizaine de pages de texte, figures incluses, selon le format détaillé ci-dessous. Cependant la longueur des articles de synthèse n'est pas limitée. Le texte comprend un résumé court en français (500 caractères maximum) suivi du texte principal, la dernière page étant constituée d'une version abrégée en anglais. Les articles en anglais sont organisés de la même manière, avec une version abrégée en français en dernière page.(après : 6)

2. Organisation (avant : 10 ; après : 8)

Le texte principal comporte une introduction, plusieurs paragraphes et une conclusion, suivie éventuellement de remerciements, puis la liste des références bibliographiques. La version abrégée (anglais ou français) en fin de texte comporte au moins un titre, un résumé et fait référence à l'ensemble des figures et références bibliographiques du texte principal, dans un format analogue. Les paragraphes, introduction incluse, ainsi que les sousparties éventuelles, sont numérotées dans l'ordre, sous la forme 1., 1.1, 1.2, etc. Les équations sont numérotées et alignées à gauche :

$$\frac{d\lambda}{dt} = \dot{\lambda} + \frac{\partial h}{\partial x} \dot{\gamma}^2 \quad \text{(après : 6)}$$
(1)

Les légendes des figures sont en Times New Roman 10. Pour une bonne qualité de reproduction les photos ou dessins doivent être fournis sous forme papier aux dimensions prévues pour une intégration directe dans le texte (l'espace correspondant doit être laissé libre). Les références sont numérotées et citées (entre crochets) dans le texte par ordre d'apparition. Le format des principaux types de références est le suivant : [1] John, P. Rheology for the rich. J. Rheol., 12, 153-189 (2002).

[2] John, P.K. *Rheology for the poor*. (EDP Sciences, Paris, 2003).

[3] Jean, J. *Rhéologie pour tous les autres*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, Bordeaux, France (2004).

3. Style (avant : 10 ; après : 8)

3.1 Divers (12 points, après : 6)

L'ensemble du document est contenu dans un espace de 17 cm de large sur 25,7 cm (retraits de 2 cm de chaque coté). Le début de l'article (titre, auteurs, résumés) est contenu dans une colonne de 17 cm de large. Le reste du texte (sauf la version abrégée) est affiché sur deux colonnes de 8,25 cm de large séparées de 0,5 cm. Mis à part le titre ainsi que les noms et adresses des auteurs qui sont centrés, l'ensemble du texte est justifié. Seuls les titres des paragraphes principaux sont en gras.

3.2 Autres (avant : 6 ; après : 6)

Les figures ou photos sont insérées dans le texte sous forme d'images, impérativement avec une définition de 300 dpi, et de préférence supérieure.

Sauf mention spéciale (entre parenthèses) pour certains titres et paragraphes spéciaux, les caractères du texte sont en Times New Roman 11 points. Les lignes de texte au sein d'un paragraphe sont séparées par un interligne simple. L'espacement "avant" les paragraphes est de zéro sauf mention spéciale. Les espacements "après" sont mentionnés entre parenthèses dans ce modèle.

Une feuille de style sera à terme disponible sur le site web du GFR. Après acceptation par le comité éditorial, il est demandé à l'auteur de fournir le texte final de préférence sous forme électronique. Aucune épreuve ni tiré-à-part ne seront envoyés aux auteurs. Rhéologie, Vol. 38 (2020)