

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

UMR 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.

Sommaire

Les informations du GFR

Brèves de rhéo

Editorial

Résumés des travaux des candidats au Prix de Thèse du GFR

Résumés des Journées internationales des Jeunes Rhéologues (Young Rheologists Days)

Articles réguliers

Elaboration, propriétés mécaniques et de gonflement d'hydrogels composites d'alginate réticulés ioniquement contenant des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées
A. Varela Feijoo, G. Assilbekova, A. Ponton

1

Informations sur le Prix de Thèse et les Bourses du GFR

Consignes aux auteurs

Contents

Elaboration, mechanical and swelling properties of ionically crosslinked alginate composite hydrogels containing functionalized magnetic nanoparticles <i>A. Varela Feijoo, G. Assilbekova, A. Ponton</i>	1
--	---

Les informations du GFR

Réunion du Conseil du GFR du 22 mars 2021

Comme les précédents, ce Conseil se tient en visioconférence.

A ce jour, le bilan des soumissions reçues pour le 55^{ème} Colloque du GFR à Bordeaux s'élève à 37 contributions (dont 5 pour des posters uniquement).

Le Conseil propose de reporter la date butoir de soumission au 30 mai, en précisant que sont spécialement bien accueillies les présentations émanant de docteurs et post-doctorants.

En ce qui concerne le Prix Maurice Couette, le groupe composé de Elisabeth Lemaire, Philippe Marchal, René Fulchiron, Rudy Valette, ainsi que de Bruno Vergnes propose trois noms. Après discussion argumentée, notamment sur l'opportunité et la possibilité de décerner le prix à une personne travaillant dans l'industrie, le choix est effectué, après vote à bulletin secret.

Sylvie Dagréou rappelle le sommaire du prochain numéro de la revue à paraître en juin. L'appel à articles est renouvelé, à soumettre avant fin septembre pour le numéro de décembre.

A propos du livre de connaissance est lancée l'opération « en 6 clics » : Jean-Charles Majesté présente le travail envisagé avec Emmanuelle Abisset-Chavanne et Guy Della Valle afin de proposer des parcours les plus complets possibles et d'identifier les éléments (carte, fiche) manquants pour répondre à des questions typiques (FAQ). Une dizaine de questions sont

proposées et discutées et les parcours sont présentés. La liste des questions et la présentation seront envoyées à tous pour que chacun puisse compléter la liste et/ou en choisir une (ou plusieurs) afin de proposer, de façon analogue, un parcours.

Six candidatures pour le prix de thèse ont été reçues par Alain Ponton. La sélection sera effectuée lors du prochain Conseil.

Réunion du Conseil du GFR du 5 juillet 2021

Emmanuelle Abisset-Chavanne informe le Conseil que 70 résumés ont été reçus pour le 55^{ème} Colloque du GFR à Bordeaux, auxquels il faut ajouter quatre présentations pour les prix de thèse et Maurice Couette.

Alain Ponton présente les six candidatures pour le prix de thèse et les notes attribuées par les évaluateurs, tant pour le dossier que pour la thèse elle-même. Trois, puis deux candidats, très proches, se détachent d'après la grille de notation. Après avoir entendu les différents évaluateurs des dossiers et les lecteurs des thèses et examiné les parcours des candidats, le Conseil décide, à la quasi-unanimité, le récipiendaire du prix.

Les résumés des candidats au prix de thèse figureront au numéro de décembre de la revue. Ce numéro comprendra aussi un article d'Alain Ponton. Tout autre article, dont la soumission est bien sûr encouragée, devra être transmis avant fin septembre. Ce numéro inclura aussi un retour du Forum du

Laboratoire.

Jean-Charles Majesté envoie à nouveau la présentation et la requête concernant l'opération « en 6 clics » : il s'agit de proposer des parcours, sur le livre de connaissances, aussi complets que possible, pour répondre à des questions d'intérêt rhéologique général et pratique (quelles cartes, quelles fiches faut-il consulter pour y répondre ?).

Rudy Valette représente le GFR à l'AFM (Association Française de Mécanique) et propose de passer le relais à Emmanuelle Abisset-Chavanne l'année prochaine. Une contribution du GFR est attendue à l'occasion de « l'année de la mécanique », qui prévoit une action auprès des lycéens.

Par ailleurs, Rudy Valette, notre délégué international, nous fait part de quelques éléments évoqués lors de la dernière réunion de l'ESR (European Society of Rheology), notamment l'existence de « fake conference » (ICR 2023), la nomination de Philippe Coussot en tant qu'éditeur de *Rheologica Acta*, et le souhait du nouveau président, Mario Minale, d'organiser des séminaires « Early Career ». Au sujet de l'ESR, Guy Della Valle mentionne qu'une candidature de Lyon pour organiser l'AERC 2025 est portée par Khalid Lamnawar, avec Nadia El Kissi (LRP) et Thibaut Divoux (ENS Lyon). Il est proposé que Rudy Valette rejoigne ce groupe. Le dossier sera présenté à Séville, lors de l'AERC 2022, et un message sera adressé à Mario Minale à la rentrée pour officialiser cette candidature.

Alain Ponton et Isabelle Hénaut présenteront au prochain Salon du Laboratoire (5 octobre) une communication intitulée « la rhéologie, un outil performant à la formulation en cosmétique, agroalimentaire et biotechnologies ».

Concernant les workshops, est évoquée la journée du GDR SLAM du 18 Juin « Soft Materials under Large Deformation ». Rudy Valette demande au GFR une subvention pour l'organisation d'une conférence à Nice « Fluids and Complexity ».

Réunion du Conseil du GFR du 7 septembre 2021

La procédure d'inscription est à nouveau évoquée. Le paiement en ligne par CB pourrait s'avérer coûteux en raison du faible nombre annuel d'écritures (environ 110). Pour l'augmenter, il faudrait que le GFR soit l'organisateur du congrès annuel, ce qui requiert réflexion préalable et soumission de cette proposition en AG.

Concernant le budget, le total des avoirs excède 85 k€, la situation est donc saine. La ligne « Edition revue Rhéologie » (pour un montant de 3695 €) suscite une question concernant le format de la revue, qui pourrait être numérique. Un sondage sera effectué à cet égard auprès des adhérents, quelques jours avant le congrès, et les résultats en seront présentés à l'AG.

Le programme prévisionnel du 55^{ème} Colloque du GFR à Bordeaux est présenté. Il prévoit la fin du congrès le jeudi 28 à 13h. Il est demandé que l'AG soit déplacée au mardi, 18 h (premier jour du congrès, comme de coutume), éventuellement suivie d'une session poster apéritive. Les communications orales de

doctorants ont été privilégiées en raison de la situation exceptionnelle.

Rudy Valette et ses collègues niçois organisent la seconde conférence « Fluids & Complexity » les 29 et 30 novembre prochains. Une centaine de personnes sont attendues et l'inscription est gratuite pour les doctorants et post-docs. Un soutien du GFR (500€) est sollicité et accordé pour le prix de la meilleure affiche.

Rudy Valette informe également que les modalités de l'AERC 2022, à Séville en principe, ne sont pas encore connues en raison de la situation sanitaire. Pour rappel, l'édition 2021 avait été organisée en webinaire par les collègues de l'ESR, sous la houlette de Mats Stading. C'est lors de cet événement que devrait être présentée la candidature de Lyon pour l'AERC 2025, portée par K. Lamnawar et ses collègues.

Le congrès EPNOE sur la transformation des polysaccharides, organisé par le CEMEF (T. Budtova) et INRAE (B. Cathala) aura lieu à Nantes du 11 au 15 octobre.

L'article d'Alain Ponton est attendu sous peu pour le numéro de décembre de *Rhéologie*. Outre un retour du Forum du Laboratoire, ce numéro comprendra les résumés de thèses candidates au prix 2021. Etant donné le peu d'écho des appels à contribution, toujours renouvelés, la pérennisation de la revue reposerait sur un élargissement éditorial, comprenant, par exemple, des fiches de communication (ou de vulgarisation) sur les activités et projets des laboratoires adhérents, et mettant à profit les actions de communication institutionnelle. La revue deviendrait ainsi plutôt une gazette.

Suite à la relance de Jean-Charles Majesté concernant l'opération « en 6 clics », chacun est sollicité pour compléter la liste des questions et proposer un parcours.

Guy Della Valle a reçu le message de démission de Manouk Abkarian et s'efforce de solliciter Arnaud Saint Jalmes (Institut de Physique de Rennes), pour lui succéder au sein du Conseil.

Compte rendu du 55^{ème} Colloque Annuel du Groupe Français de Rhéologie

Bordeaux, 25-28 octobre 2021.

Le 55^{ème} Colloque Annuel du GFR était organisé par nos collègues rhéologues bordelais du LoF et de l'I2M et il s'est déroulé à la (superbe) Agora du Haut-Carré du campus universitaire. Il a été précédé par les « Short Courses », sur le campus de l'ENSAM, sur les « Méthodes locales en rhéologie », donnés par Sébastien Manneville, Axelle Amon, Corentin Trégouët, Jean-Pierre Delville et Antoine Bérut. Ils ont réuni 16 participants, dont 3 en visioconférence en raison d'une grève SNCF ayant compliqué les déplacements.

Le Congrès a réuni 100 chercheurs, dont 44 jeunes scientifiques (doctorants et post-doctorants), 32 chercheurs senior membres du GFR et 7 industriels. Les sociétés Anton Paar, Netzsch, RheoNova et T&A ont exposé leur matériel, dans la même salle que celle rassemblant les participants pour les pause-cafés et déjeuners, ce qui a sans doute favorisé les échanges.

Le programme scientifique était structuré en six sessions thématiques (Polymères & Composites, Fluides complexes, Biomatériaux & bioproduits, Procédés

industriels, Milieux granulaires, Micro-rhéologie), qui donnèrent place à 5 conférences plénières, 38 communications orales et 23 par affiches. Les communications orales se sont déroulées dans une chapelle d'architecture crypto-cistercienne, on voit donc qu'après la pénurie de 2020, ce congrès a pu se dérouler à la fois « in vivo » et « in vitro ». Leur nombre était, exceptionnellement, élevé, non seulement pour ces raisons spirituelles, mais également afin de favoriser la présentation par des jeunes chercheurs, qui n'ont eu récemment que peu d'occasions pour ce faire. Les conférences plénières ont été tenues par :

- Kirsten Martens, chercheuse CNRS au LIPhy (Grenoble), sur « Mesoscale modelling for soft glassy rheology », qui mérite une reconnaissance particulière pour avoir réussi, lors d'une panne technique de quelques minutes, à maintenir l'intérêt de l'auditoire ;

- Olivier Pitois, chercheur au laboratoire Navier (Marne-la-Vallée), sur « Rheology of foamed suspensions » ;

- Alba Marcellan, maître de conférences à Sorbonne Université et chercheuse au SIMM (Paris), sur le « Renforcement mécanique des gels par interactions sacrificielles réversibles » ;

- Philippe Cassagnau, professeur à l'Université Claude Bernard et chercheur à l'IMP (Lyon), récipiendaire du prix Maurice Couette 2020, sur « 35 ans de rhéologie sur les systèmes polymériques et leurs mélanges ». Philippe ayant été étudiant de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, on voit donc bien par-là que, dans le Sud-Ouest, jamais le confit ne ment.

- Fabrice Toussaint, senior

scientist chez Lafarge – Holcim, récipiendaire du prix Maurice Couette 2021, avec le soutien de la société T&A, sur « Rhéologie des matériaux cimentaires. Le béton : un matériau rustique mais complexe ». Ce prix lui fut décerné par Philippe Marchal, lui-même lauréat en 2016, afin d'éviter à votre président de profiter indûment de cette occasion pour manier le calembour à la truelle.



Outre les prix Maurice Couette, ont été remis :

- le prix de thèse 2020 à Francesco Bonacci, actuellement post-doctorant à l'ESPCI (Paris), pour ses travaux intitulés « Comment vieillissent les pâtes et les suspensions colloïdales ? », réalisés au laboratoire Navier (Marne-la-Vallée) ;



- le prix de thèse 2021 à Enzo D'Ambrosio, actuellement post-doctorant au LEMTA (Nancy), pour ses travaux « Imagerie de suspensions pour la mesure des contraintes particulières dans les

suspensions non-browniennes », réalisés au laboratoire InPhyNi (Nice) ;

- le prix de la meilleure affiche, soutenu par la société Anton Paar, à Lise Morlet-Decarnin, doctorante au laboratoire de Physique (ENS Lyon), pour sa contribution « Principe de superposition temps-composition dans des suspensions de nano-cristaux de cellulose ».

Le mardi soir, après les conférences, les rapports financier et moral du GFR ont été présentés lors de l'Assemblée Générale - vous en trouverez les principaux éléments dans les bonnes feuilles de cette revue - avant un revigorant cocktail. Enfin, le lendemain soir, les participants ont pu se régaler lors du repas de gala au restaurant (du Crous) La Passerelle qui revêtit, pour cette occasion et dans une joyeuse ambiance, des atours plus bistro-nomiques qu'administratifs.

Les organisateurs tiennent à remercier chaleureusement tous les participants de cette 55^{ème} édition du Congrès Annuel du Groupe Français de Rhéologie, les sponsors institutionnels et industriels et vous donnent rendez-vous à Rennes en 2022 (25-28 Octobre) pour la 56^{ème} édition, organisée par Patrice Estellé, Arnaud Saint-Jalmes, Marie-Hélène Famelart et leurs collègues.

Guy Della Valle, président du GFR, et Pierre Lidon, pour le comité d'organisation.

Rapport financier présenté à l'assemblée générale du Groupe Français de Rhéologie

Le Trésorier, Julien Ville, présente le rapport financier 2021 du GFR pour la période du 1^{er} septembre 2020 au 31 août 2021. L'exercice comptable s'appuie

sur 85 opérations, réparties sur deux comptes courants et un livret A. Chaque opération est systématiquement accompagnée d'une pièce justificative accessible sur demande. L'exercice a également vu la clôture du compte courant hébergé par la Banque Postale, conformément aux décisions prises lors de l'Assemblée Générale du 26 octobre 2020.

Le total des avoirs du GFR à la clôture de l'exercice est de 85789,48 €. L'exercice fait apparaître un déficit de 2845,19 €, que l'on peut attribuer, à l'absence de retombées du colloque 2020, qui n'a pu se tenir en raison de la crise sanitaire, et, conformément à la politique de notre association, au maintien de l'édition de la revue « Rhéologie » (deux numéros par an), ainsi qu'à la prise en charge intégrale du prix Maurice Couette 2020.

A l'unanimité, l'Assemblée Générale approuve le bilan présenté.

Julien Ville en profite pour formuler deux propositions :

- inscrire au Règlement Intérieur le principe d'être à jour de deux années consécutives de cotisation pour organiser toute manifestation sous le sceau du GFR ;

- contribuer à redynamiser le GFR par une annualisation des Journées des Jeunes Rhéologues, pendant quelques années :

Prise en charge de 50% des frais d'inscription des participants jusqu'à un plafond de 150 €.

Inciter les laboratoires représentés au CA du GFR à inscrire chaque année de jeunes rhéologues aux journées qui leur sont dédiées.

Ces propositions seront débattues lors des prochains conseils

d'administration.

A cet égard, le budget prévisionnel 2021-2022 prévoit une balance de -4000 €, que l'on peut attribuer essentiellement au soutien prévu pour les jeunes chercheurs (bourses congrès, participation aux JJR).

Rapport moral présenté par le Président à l'assemblée générale du Groupe Français de Rhéologie

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

A ce jour, le GFR compte 319 adhérents, dont 29 personnes morales, 124 jeunes chercheurs, avec un accroissement de 37 personnes physiques en 2020-21.

Les activités ont commencé à reprendre un cours normal, marqué notamment par la tenue de notre Congrès Annuel, à Bordeaux, organisé par Pierre Lidon, Emmanuelle Abisset-Chavane et leurs collègues aquitains, au cours duquel les prix de thèse et Maurice Couette 2021 seront donc décernés, ainsi que celui de la meilleure affiche.

Le site web a été remis à jour par Romain Castellani, régulièrement, notamment pour la publication des annonces.

Le spectre éditorial de la revue - qui attend toujours les contributions des adhérents - pourra être élargi à la communication de « news » (ou brèves) relatant une publication marquante, ou le démarrage, et la fin, de projets d'envergure (ANR, UE, etc). Un sondage a été réalisé pour connaître la proportion d'adhérents préférant recevoir la revue sous format numérique plutôt que papier. Sur 92 réponses, 58% sont favorables à cette proposition. Le Conseil va donc réflé-

chir à cette « nouvelle donne », afin que chaque adhérent puisse recevoir la revue sous le format qui lui convient le mieux.

L'amélioration de l'encyclopédie numérique - ou livre de connaissance, « encyclique » - est envisagée par l'élaboration de parcours répondant à des questions potentiellement fréquentes (FAQ), qu'elles soient basiques (« Comment caractériser un fluide rhéofluidifiant ? » par exemple) ou relevant de recherches actuelles (« Comment caractériser le comportement rhéologique de suspensions de protéines ? » par exemple). Une fois ces parcours élaborés, les cartes et fiches manquantes, nécessaires à une réponse précise, pourront être élaborées et insérées grâce à un collègue informaticien INRAE.

Parmi les manifestations soutenues par le GFR, signalons un webinaire sur le thème « Rheology for food (de)structuring », (organisé par M. Ramaioli et G. Della Valle), qui a réuni une soixantaine de personnes et, bien sûr, les YRD (version européenne des Journées des Jeunes Rhéologues), organisées par Khalid Lamnawar et ses collègues (IMP Lyon), début Juillet 2021 à Giron (Jura), qui ont rassemblé plusieurs invités prestigieux (J. Vermant, J. Maia, A. Lindner) et une centaine de personnes, dans une atmosphère très conviviale. En outre, le GFR a participé, grâce à Alain Ponton et Isabelle Hénaut, au Forum Labo à Paris, le 15 octobre, via une présentation « La rhéologie : un outil performant pour la formulation en cosmétique, agro-alimentaire et biotechnologies ».

Pour l'exercice à venir, le GFR soutiendra les workshops «2nd conférence Fluids & Complexi-

ty» (29-30 novembre 2021, Nice, organisé par R. Valette & col.) et «Only Lyon Rhéologie» (27-28 janvier 2022, organisé par Ph. Cassagnau, Ph. Conne et T. Divoux). Un appel sera lancé pour organiser des Journées pour les Jeunes Rhéologues, considérant que, récemment, les jeunes chercheurs n'ont pas eu d'occasions nombreuses de présenter leurs travaux devant un public scientifique large. Par ailleurs, le GFR soutiendra le dossier proposant la candidature de Lyon pour

organiser l'AERC en 2025, et qui devrait être présenté à la prochaine édition de cet événement (en avril à Séville ?). Enfin, la 56^{ème} édition du Congrès du GFR aura lieu à Rennes et sera organisée par Patrice Estellé (Université de Bretagne), Marie-Hélène Famelart (INRAE) et Arnaud Saint-Jalmes (IPR), ainsi que leurs collègues, du 26 au 28 octobre, au pôle numérique de Rennes Beaulieu (Université Rennes 1). Les conférenciers sont choisis et des « shorts

courses » sont prévus.

Ce bilan est approuvé à l'unanimité, ainsi que le PV de l'AG 2020.

Brèves de rhéo

Comme annoncé lors de la dernière assemblée générale, la revue *Rhéologie* vous propose une nouvelle rubrique, destinée à diffuser les actualités des laboratoires au sein la communauté des rhéologues en France.

Vous venez de décrocher le financement d'un nouveau projet ? Votre laboratoire a obtenu un résultat important, déposé un brevet ? Un de ses membres a obtenu une distinction ?

Informez-en les membres du GFR par une brève dans la revue *Rhéologie* !

Pour cela, envoyez un texte (longueur de texte souhaitée : entre 5000 et 8000 caractères) aux éditrices de la revue : francoise.berzin@univ-reims.fr, sylvie.dagreou@univ-pau.fr

Il sera publié dans le prochain numéro de la revue.

Propriétés rhéologiques de bols d'aliments artificiels et interactions aliments/salive

F. Gibouin, G. Della Valle (INRAe, Nantes)

Mots-clés : Interaction aliment/salive, modèle, module, protéine de légumineuse, viscosité

Résumé : La déstructuration orale des aliments conduit à la formation d'un bol susceptible d'être dégluti. Les propriétés rhéologiques de bolus artificiels d'aliments céréaliers sont ici déterminées dans une large gamme de contraintes et de déformations, dans l'intervalle de teneur en eau rencontrée pendant la mastication. Pour les quatre aliments testés, génoise ou extrudé, et leur version enrichie en protéines de légumineuses, les bolus hydratés présentent le même comportement, semblable à celui d'un gel dans le domaine viscoélastique linéaire, puis s'écoulant suivant le modèle d'Herschel-Bulkley, à grande déformation. Les variations des propriétés rhéologiques caractéristiques avec la teneur en eau suivent une décroissance exponentielle, à partir de laquelle est déterminé un coefficient d'interaction avec l'eau, pour chaque aliment. Les variations de ce coefficient avec la composition et la structure du produit sont interprétées en envisageant le bolus comme une suspension de particules molles. La comparaison des valeurs du coefficient d'interaction avec l'eau avec celles obtenues pour de vrais bolus montre que les mesures rhéologiques permettent de caractériser l'interaction des aliments avec la salive et suggèrent que la même approche pourrait s'appliquer également à bien d'autres aliments.

Contexte & objectifs.

La déconstruction des aliments au cours de la mastication gouverne leurs propriétés sensorielles et nutritionnelles. Par la salivation, cette étape forme un bol alimentaire, qui peut ensuite être dégluti. Pour les aliments céréaliers, des modèles phénoménologiques ont montré que les interactions avec la salive gouvernent la variation de viscosité du bol. Ces interactions sont essentielles pour l'acceptation des produits alimentaires enrichis en protéines végétales. Ce travail avait donc pour objectif de déterminer un coefficient d'interaction entre salive et aliments céréaliers, de différentes structures et compositions.

Démarche & résultats.

Quatre aliments, enrichis ou non en farine de pois, appartenant à deux familles de produits céréaliers, une génoise (moelleux) et un pain plat extrudé (croustillant) ont été étudiés. Pour s'affranchir de la variabilité interindividuelle, des bols artificiels ont été obtenus après hydratation et broyage, jusqu'à une taille moyenne proche de celles rencontrées après fragmentation lors de la mastication. Les propriétés des bols ont été déterminées par rhéométries dynamique oscillatoire et capillaire, en fonction de leur teneur en eau (X), dans l'intervalle d'hydratation usuel dû à la salive. Tous les bols se comportent de façon similaire : tels un gel dans le domaine viscoélastique linéaire et selon un modèle de Herschel-Bulkley à déformation élevée. Ils sont caractérisés par deux propriétés rhéologiques essentielles : contrainte caractéristique à la transition vers l'écoulement, et consistance d'écoulement. La diminution de ces propriétés avec X a été ajustée par une fonction exponentielle, à partir de laquelle est extrait α ($5 \leq \alpha \leq 30$), défini comme un coefficient d'interaction de l'aliment avec l'eau. Ces

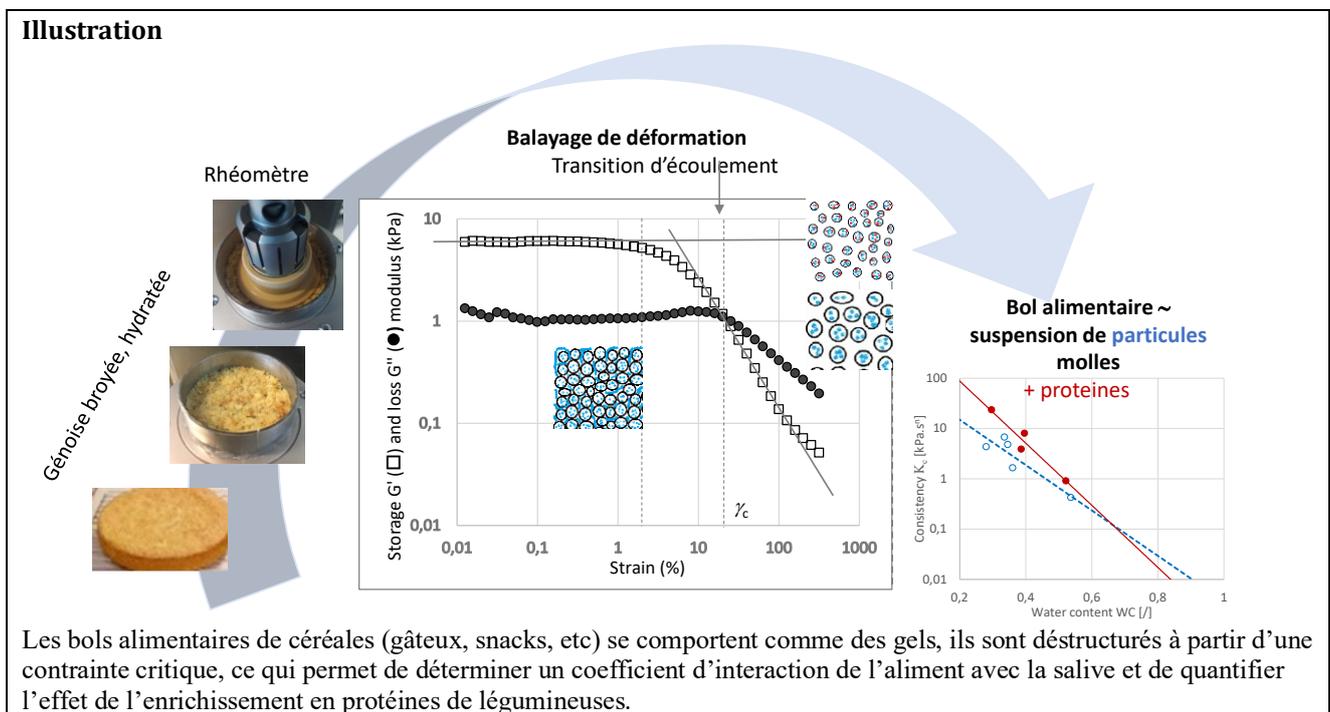
valeurs sont du même ordre que le coefficient de plastification de l'amidon amorphe par l'eau. Elles sont plus élevées pour les extrudés à base de pois ($\alpha = 15$) et inférieures pour la génoise ($\alpha \leq 15$). Leur comparaison avec celles rencontrées pour des bols réels suggère que α caractérise l'interaction de l'aliment avec la salive. Les mesures rhéologiques peuvent donc être appliquées à d'autres aliments afin de favoriser la conception de régimes spécifiques, en prenant en compte leur interaction avec la salive.

Ces travaux ont été effectués dans le cadre du projet RFI Food for Tomorrow (Région Pays de Loire). Ils ont fait l'objet du post-doctorat de Florence Gibouin

et de collaborations avec l'université de Valence (E) et l'université de Wageningen (WUR, NL). Outre la valorisation académique, leurs résultats confortent les tests d'aliments réels effectués dans le cadre d'un projet ANR (Conception d'aliments pour les populations senior - AlimaSSenS).

Gibouin F., van der Sman, R., Benedito, J., Della Valle G. Rheological properties of artificial boluses of cereal foods enriched with legume proteins. *Food Hydrocolloids*, 122, 2022, 107096

<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107096>



Les bols alimentaires de céréales (gâteaux, snacks, etc) se comportent comme des gels, ils sont déstructurés à partir d'une contrainte critique, ce qui permet de déterminer un coefficient d'interaction de l'aliment avec la salive et de quantifier l'effet de l'enrichissement en protéines de légumineuses.

Editorial

L'automne 2021 qui s'achève a commencé à ressembler un peu à « la vie normale » de nos laboratoires et de nos activités d'enseignement et de recherche, avec notamment la reprise des enseignements et des congrès en présentiel . Comme il a fait bon se revoir « en vrai » à Bordeaux en octobre, après près de deux ans rivés à nos applications de visioconférence ! Même si une cinquième vague vient ternir un peu les retrouvailles en ce mois de décembre, il est permis d'espérer une reprise et des jours meilleurs.

On le sait, nos « jeunes », étudiants, doctorants, post-doctorants, ont beaucoup souffert dans cette crise : cours à distance, activités de laboratoire arrêtées ou ralenties par les contraintes et les difficultés de livraison de matériel, colloques et congrès en distanciel, lorsqu'ils n'ont pas été purement et simplement annulés... Tout cela complique la formation, l'entrée dans la vie active, la création d'un réseau. Pour soutenir au mieux les jeunes rhéologues, le GFR a souhaité leur faire une place plus importante encore que d'habitude dans ses événements de 2021. Ainsi, à notre plus grande satisfaction, les Journées internationales des Jeunes Rhéologues (Young Rheologists Days) ont pu se tenir en juillet, permettant à une soixantaine de jeunes rhéologues de se rencontrer et de présenter leurs travaux. Au congrès du GFR à Bordeaux, en octobre, ce sont majoritairement des doctorants et quelques post-doctorants qui ont assuré les présentations orales et de posters, avec beaucoup de brio et une évidente envie de rattraper le temps perdu. Quant au prix de thèse du GFR, il nous a montré une nouvelle fois que la communauté française des rhéologues forme, année après année, des jeunes chercheurs de talent : en attestent les résumés des travaux des candidats, présents dans ce numéro.

A l'heure où nous bouclons ce numéro, nous arrive de Nancy la triste nouvelle du décès de Lionel Choplin. Professeur à l'ENSIC, fondateur du GEMICO, première chaire industrielle en France, il a joué un rôle très actif au sein du GFR, et reçu le prix Maurice Couette en 2012. Il a aussi contribué à mettre le pied à l'étrier à nombre d'entre nous lorsque nous étions de jeunes rhéologues. Nous lui rendrons dans le prochain numéro l'hommage que sa contribution à la rhéologie mérite.

Françoise Berzin
Sylvie Dagréou
Editrices

Prix de thèse 2021 du Groupe Français de Rhéologie

Six candidats ont soumis un dossier pour le prix de thèse du GFR, tous de très bonne 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 particulièrement difficile, les candidats étant tous très proches suivant les critères retenus. Après délibération du Conseil, le prix de thèse 2021 a été attribué à Enzo d'Ambrosio, de l'Institut de Physique de Nice. Un court résumé de ses travaux, suivi de ceux de ses autres collègues, est publié dans les pages suivantes.

Enzo D'AMBROSIO, Institut de Physique de Nice

Imagerie de suspensions pour la mesure des contraintes particulières dans les suspensions non-browniennes.

William CHEVREMENT, Université Grenoble Alpes

Rhéologie des suspensions non-browniennes : modèle de contact lubrifié et simulations par éléments discrets.

Louis DEBERTRAND, ESPCI

Fracture of dynamic dual-crosslink hydrogels.

Samah HAMZE, Université de Rennes

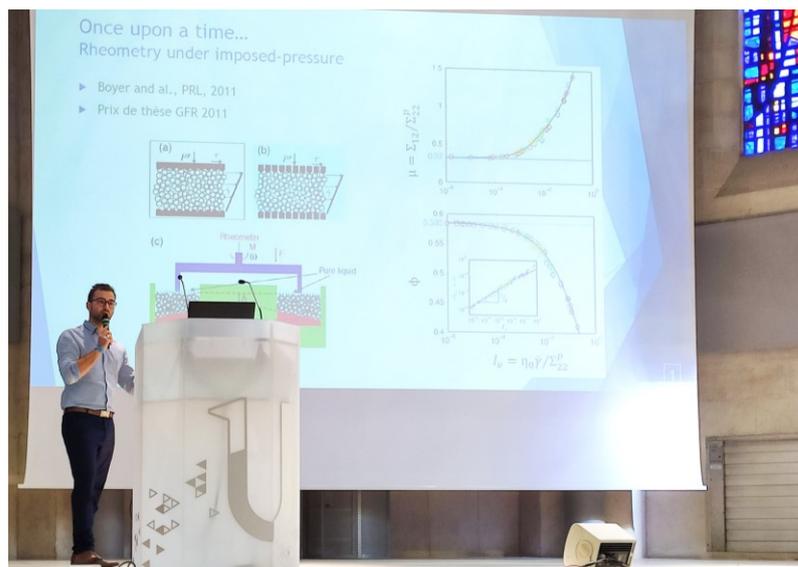
Comportement rhéologique et viscosité dynamique des nanofluides à base de quelques couches de graphène.

Imen JEBALIA, INRAE

Elaboration et comportement mécanique de composites amylo-protéiques.

Clément PERRINET, Université Claude Bernard Lyon 1

L'importance du comportement fluide à seuil du silicone dans la fabrication additive par « Liquid Deposition Modeling ».



Enzo d'Ambrosio présentant ses résultats lors du congrès annuel à Bordeaux

Imagerie de suspensions pour la mesure des contraintes particulières dans les suspensions non-browniennes

E. D'Ambrosio

Institut de Physique de Nice, UMR 7010, Nice

Directrice de thèse : E. Lemaire, co-directeur : F. Blanc

Résumé : La compréhension de la rhéologie des suspensions non-browniennes concentrées a grandement évolué au cours de la dernière décennie, lorsque l'on a montré que les contacts solides entre les particules régissaient le comportement rhéologique de ces suspensions : ils en augmentent la viscosité et induisent des comportements non-newtoniens. Les contraintes particulières, dont la plus grande contribution provient de ces interactions de contact, sont notamment responsables des phénomènes de migration induits par cisaillement que l'on observe à bas nombre de Reynolds dans certains écoulements. Néanmoins, le manque de mesures expérimentales des contraintes particulières (normales et tangentielles) dans les suspensions empêche de tester efficacement les modèles théoriques qui prédisent la rhéologie des suspensions. Mesurer ces contraintes particulières est précisément ce que j'ai essayé de réaliser au cours de ces travaux. J'ai organisé mon travail suivant deux axes de recherche. Le premier est une étude macroscopique du comportement rhéologique de différentes suspensions, où la morphologie des particules varie d'une suspension à l'autre, modifiant ainsi les interactions de contact entre les particules. Le second axe de recherche correspond à la plus grosse partie de mon travail de thèse. En montant un dispositif original de rhéométrie par imagerie de suspension, j'ai étudié localement le comportement d'une suspension non-brownienne dans deux cas distincts : avec et sans effets de gravité. En ajustant finement l'indice de réfraction du fluide suspendant à celui des particules, j'ai pu imager la suspension en son sein pour déduire les lois constitutives reliant la viscosité et les contraintes normales particulières dans la direction du gradient de vitesse et de la vorticité à la fraction volumique de particules et à la contrainte de cisaillement.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

La rhéologie des suspensions concentrées est un domaine de la physique qui pose encore de nombreuses questions ouvertes. En particulier, ce n'est que récemment qu'il a été montré que les contacts directs entre particules régissaient le comportement rhéologique des suspensions non-browniennes concentrées. Les contraintes particulières, dont la composante principale provient du contact solide entre particules, sont notamment à l'origine de la migration induite par cisaillement observée dans différents types d'écoulement à bas nombre de Reynolds, comme proposé dans le Suspension Balance Model (SBM) [1]. Néanmoins, les mesures de ces contraintes sont assez rares et cela demeure difficile de tester les modèles proposés pour expliquer ou prédire la migration. Au cours de mon doctorat, j'ai essayé de contribuer à combler ce manque en orientant mes recherches suivant deux grands axes. Le premier a été d'étudier de manière macroscopique l'impact de la forme des particules composant une suspension sur la viscosité de cisaillement. Le second et principal axe de ma thèse concerne une étude locale du comportement rhéologique d'une suspension dans deux cas distincts. Dans

un des cas, les particules solides et le fluide suspendant ont la même densité tandis que, dans l'autre, les particules sédimentent sous l'effet de la gravité et sont resuspendues par un écoulement de cisaillement.

2. Loi universelle pour les suspensions non browniennes frictionnelles

Je montre au cours de mes travaux qu'un moyen simple pour rendre compte de la variation de la viscosité d'une suspension avec sa concentration en particules, ϕ , et du comportement rhéofluidifiant de celle-ci est d'introduire une fraction volumique de blocage, ϕ_m , variable avec la contrainte de cisaillement τ :

$$\eta_s = \frac{\alpha_0(\tau)}{[1 - \phi / \phi_m(\tau)]^2} \quad (1)$$

En étudiant le comportement rhéologique de trois suspensions, dont les particules ont des morphologies différentes (Fig. 1), j'ai pu observer que, à ϕ et τ fixés, les suspensions composées de particules facettées ont une viscosité beaucoup plus grande que celle de sus-

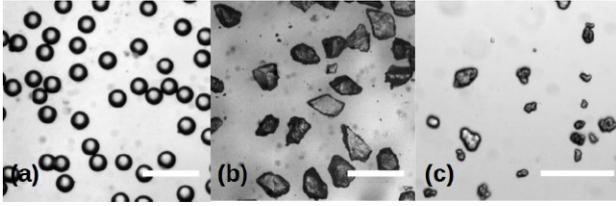


Figure 1. Photos des différents types de particules : sphères de polystyrène (a), particules facettées de sucre (b) et particules irrégulières de polyamide (c). Echelle : 200 μm .

pensions composées de particules sphériques et que leur comportement rhéofluidifiant est beaucoup plus prononcé. Donc, en suivant l'équation (1), la fraction volumique de blocage des suspensions de particules facettées est plus basse et plus rapidement variable avec τ que celle des suspensions de sphères. Néanmoins, la seule prise en compte de $\phi_m(\tau)$ ne suffit pas à unifier le comportement rhéologique des trois suspensions. Or, tout semble indiquer que les différences enregistrées dans les comportements rhéologiques des trois suspensions proviennent des contacts solides qui varient avec la morphologie des particules. Afin de déterminer l'influence de ces contacts sur la rhéologie, j'ai effectué des expériences d'inversion du sens de cisaillement. Lors d'une telle expérience, on observe un transitoire très particulier de la viscosité qui chute jusqu'à un minimum au moment de l'inversion avant de recroître progressivement jusqu'à sa valeur stationnaire (voir Figure 2, insert).

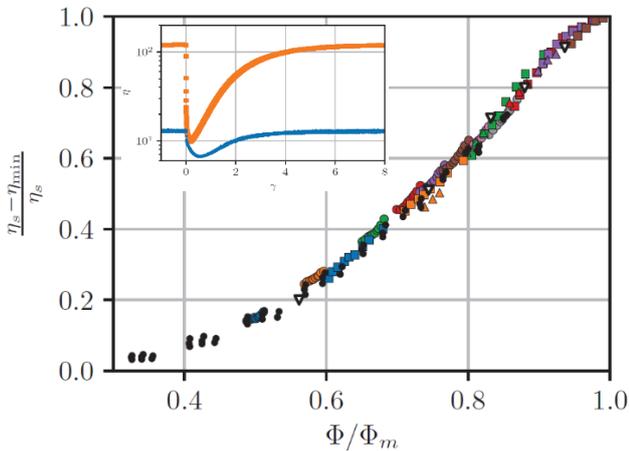


Fig.2 : Evolution de la différence entre la viscosité stationnaire et le minimum de viscosité mesuré lors d'une inversion, normalisée par la viscosité stationnaire, en fonction du rapport ϕ/ϕ_m . Ronds : sphères. Carrés : particules de sucre. Triangles : particules de polyamide. Ronds noirs : Peters et al. [2]. Insert : exemple de transitoire de viscosité lors d'une inversion de sens de cisaillement (courbe du haut : facettées ; courbe du bas : sphères).

Les travaux de Peters et al. [2] et de Lin et al. [3] ont montré que la différence de viscosité entre l'état stationnaire et la valeur au minimum correspondait approximativement à la contribution des contacts à la viscosité de la suspension. J'ai montré qu'il était possible de proposer une loi universelle, valable pour les trois types de suspensions, quand la contribution relative des contacts à la viscosité des suspensions est tracée en fonction de ϕ/ϕ_m (Fig. 2). Cette étude a fait l'objet d'une publication dans *PRF*.

2. Resuspension visqueuse induite par cisaillement

Voici la thématique principale de mon sujet de thèse : la resuspension visqueuse de particules sphériques induite par cisaillement et le lien avec les contraintes normales particulières. La resuspension représente une migration verticale des particules solides, dirigée vers le haut, qui vient contrebalancer la sédimentation des particules plus denses que le fluide suspendant. J'ai monté un dispositif expérimental basé sur un rhéomètre de Couette cylindrique me permettant de mesurer localement la vitesse d'écoulement et donc le taux de cisaillement local ainsi que la fraction volumique d'une suspension rendue transparente par adaptation d'indice dans l'entrefer de la géométrie. J'ai ainsi pu déduire la contrainte normale particulière dans la direction de la vortacité Σ_{33}^p à partir des profils verticaux de concentration déterminés par une procédure de traitement d'images que j'ai mise au point :

$$\frac{\partial \Sigma_{33}^p}{\partial z} = \Delta \rho g \phi \quad (2)$$

J'ai pu établir une relation entre la contrainte particulière et le taux de cisaillement en fonction de la fraction volumique. Ces résultats sont venus confirmer ceux de la bibliographie, obtenus via des expériences macroscopiques et faisant intervenir des hypothèses macroscopiques plus nombreuses que celles que j'ai dû faire [4] et ont permis de faire plusieurs observations remarquables (Fig. 3). Tout d'abord, nous avons constaté que la relation entre Σ_{33}^p et $\dot{\gamma}$ n'était pas linéaire, confirmant ainsi les résultats récents obtenus de manière non-locale par Saint Michel et al. [6]. Par ailleurs, j'ai montré que la migration radiale des particules était beaucoup plus faible que celle prédite par le SBM [1]. J'ai alors voulu mettre à l'épreuve mon montage expérimental en mesurant les profils de concentration radiaux dans une suspension isodense constituée des mêmes particules que celles utilisées dans les expériences de resuspension. L'accord entre les prédictions du SBM

et mes mesures expérimentales s'est avéré presque parfait !

Ces travaux suggèrent qu'il existe un couplage entre les différents flux des particules solides au sein de l'écoulement d'une suspension et qu'un modèle quasi 1D comme le SBM ne peut pas être utilisé pour décrire un écoulement hétérogène dans plusieurs directions. Il s'agit là d'un résultat inédit et important qui, avec les mesures de Σ_{33}^p , a donné lieu à une publication dans *JFM*.

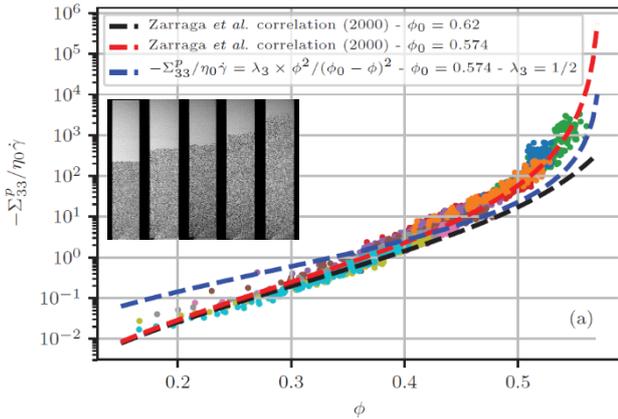


Figure 3. Evolution de la troisième contrainte normale particulaire normalisée par la viscosité du fluide suspendant et le taux de cisaillement en fonction de la fraction volumique. Chaque couleur correspond à une vitesse de rotation du rotor imposée. Insert : Photos de la suspension à l'intérieur de l'entrefer (De gauche à droite : sédiment puis état resuspendu pour différentes vitesses de rotation du rotor)

3. Ecoulement d'une suspension non brownienne isodense en géométrie de Couette cylindrique

J'ai mis à profit l'étude de l'écoulement de la suspension isodense pour mener une étude exhaustive par imagerie optique de la rhéologie de ces suspensions en mesurant localement la viscosité de la suspension sur une grande gamme de concentration et un large domaine de contrainte de cisaillement, ainsi que la contrainte particulaire dans la direction du gradient de vitesse, Σ_{22}^p . En comparant nos résultats avec ceux de la bibliographie obtenus via des expériences macroscopiques sans visualisation des champs de concentration ou de vitesse, nous avons pu observer un très bon accord avec les travaux de Zarraga et al. [4] tandis que l'accord avec les travaux de Boyer et al. [5] est apparu moins satisfaisant.

4. Resuspension visqueuse induite par cisaillement revisitée

La mesure de la viscosité et sa dépendance avec la fraction volumique et la contrainte de cisaillement dans le cas isodense nous ont ensuite permis de revisiter les résultats que nous avons obtenus avec les expériences de resuspension. En effet, en supposant que la rhéologie de la suspension est la même dans le cas isodense et dans le cas non isodense, nous avons reconstruit, à partir des champs de fraction volumique et de taux de cisaillement, les champs de contraintes de cisaillement et de fraction volumique de blocage pour chaque expérience de resuspension. Nous avons alors pu montrer que $\Sigma_{33}^p / \eta_0 \dot{\gamma}$ était une fonction unique de ϕ / ϕ_m . En comparant les valeurs de Σ_{22}^p obtenues à partir des profils radiaux de concentration dans les expériences de rhéologie sur la suspension isodense et les valeurs de Σ_{33}^p obtenues à partir des profils verticaux de resuspension, nous avons montré que $\Sigma_{33}^p / \Sigma_{22}^p \approx 0,5$, conformément à ce que l'on trouve dans la bibliographie. Enfin, nous avons terminé en analysant nos résultats dans le cadre d'une rhéologie $\mu(I_v)$ où μ est le coefficient de friction macroscopique ($\mu = \lambda_2 \tau / \Sigma_{22}^p$) et I_v est le nombre visqueux ($I_v = \lambda_2 \eta_0 \dot{\gamma} / \Sigma_{22}^p$). Encore une fois, nous avons observé un accord très satisfaisant avec les travaux de Zarraga et al. [4], tandis que les résultats de mes travaux présentent quelques différences avec ceux de Boyer et al. [5] (Fig. 4).

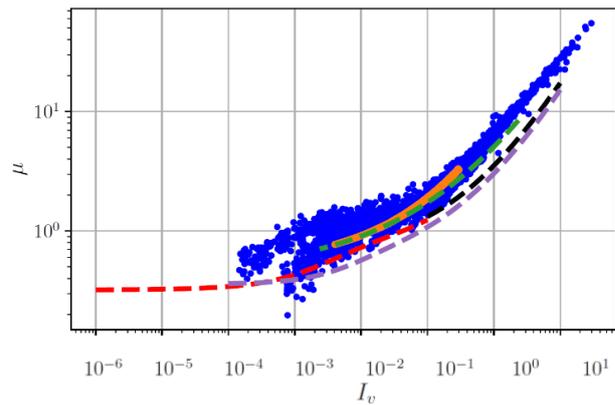


Figure 4. Evolution du coefficient macroscopique μ en fonction du nombre visqueux I_v déterminée à partir des expériences de resuspension (bleu), à partir de la suspension isodense (orange). Vert : Zarraga et al. [4]. Rouge : Boyer et al. [5]. Noire : Gallier et al. [7]. Violet : Chèvremont et al. [8].

5. Conclusion

Le dispositif expérimental que j'ai monté durant ma thèse est riche et prometteur car il m'a permis d'accéder simultanément au champ de vitesse et au champ de concentration d'une suspension transparente concentrée. Il permet donc de déterminer directement les contraintes normales particulières à partir des profils de concentration en particules. Dans le cas où la suspension est isodense, on a également accès à la contrainte de cisaillement locale. Dès lors, on est capable de caractériser presque entièrement la rhéologie d'une suspension. La resuspension visqueuse apparaît notamment comme un phénomène qui permet de caractériser efficacement les suspensions étudiées sur un large domaine de concentration et de taux de cisaillement. Aussi, la méthode expérimentale que j'ai mise en place pourrait permettre de caractériser efficacement le comportement rhéologique de différentes suspensions, la seule limite, et non des moindres, résidant dans la transparence de la suspension. J'ai moi-même voulu étudier la resuspension visqueuse de particules cubiques via le même système. Cette étude fait l'objet de la dernière partie de mon manuscrit de thèse. Hélas, il a été impossible d'obtenir une suspension suffisamment transparente pour faire des mesures locales des différents champs. J'ai tout de même pu mesurer la hauteur de resuspension, de laquelle j'ai pu déduire Σ_{33}^p , en faisant quelques hypothèses. En outre, j'ai montré que la resuspension visqueuse est beaucoup plus efficace pour resuspendre des particules cubiques que des particules sphériques, ou, autrement dit, que les contraintes particulières dans une suspension de particules cubiques sont très supérieures à celles d'une suspension de sphères. Ce

résultat fait écho à l'étude que j'ai menée sur les suspensions de particules facettées pour lesquelles une viscosité très supérieure à celle de suspensions de sphères avait été enregistrée.

6. Références

- [1] Morris, J.F., Boulay, F. Curvilinear flows of noncolloidal suspensions: The role of normal stresses. *J. Rheol.*, 43, 1213-1237 (1999).
- [2] Peters, F. Ghigliotti, G., Gallier, S., Blanc, F., Lemaire, E., Lobry, L. Rheology of non-Brownian suspensions of rough particles under shear reversal: a numerical study. *J. Fluid Mech.*, 70, 715-732 (2016).
- [3] Lin, N.Y., Guy, B.M., Hermes, M., Ness, C., Sun, J., Poon, W.C., Cohen, I. Hydrodynamic and contact contributions to continuous shear thickening in colloidal suspensions. *Phys. Rev. Letters*, 115, 228304 (2015).
- [4] Zarraga, I.E., Hill, D.A., Leighton Jr, D.T. The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in Newtonian fluids. *J. Rheol.*, 44, 185-220 (2000).
- [5] Boyer, F., Guazzelli, E., Pouliquen, O. Unifying suspension and granular rheology. *Phys. Rev. Letters*, 107, 188301 (2011).
- [6] Saint Michel, B., Manneville, S., Meeker, S., Ovarlez, G., Bodiguel, H. X-ray radiography of viscous resuspension. *Phys. Fluids*, 31, 103301 (2019).
- [7] Gallier, S., Lemaire, E., Peters, F., Lobry, L. Rheology of sheared suspensions of rough frictional particles. *J. Fluid Mech.*, 757, 514-549 (2014).
- [8] Chèvremont, W., Chareyre, B., Bodiguel, H. Quantitative study of the rheology of frictional suspensions: Influence of friction coefficient in a large range of viscous numbers. *Phys. Rev. Fluids*, 4, 064302 (2019).

[Abridged English version]

Imagery of suspensions to measure particle stresses in non-Brownian suspensions

The understanding and physical description of the rheology of concentrated non-Brownian suspensions has undergone important developments over the last 10 years, in particular by taking into account the frictional contacts between particles that have been shown to rule the rheological behaviour of concentrated suspensions. Direct contact interactions increase the viscosity, induces non-Newtonian behaviours and are responsible for shear-induced particle migration. Naturally, theoretical models as the Suspension Balance Model which predict and describe the behaviour of a sheared non-Brownian suspension deal with these non-hydrodynamic interactions. But there is a lack of experimental measurements of the contact stresses (both normal and tangential) in suspensions to test theoretical models or predict suspension rheology. Measuring these particle stresses is precisely what I have tried to do during this work. I have organized it following two lines of research. The first one is a macroscopic study of the rheological behaviour of different suspensions where the particle form varies from suspension to another (Fig.1). Therewith, I show that non-Brownian and non-colloidal

suspensions have a shear-thinning behaviour which can be correctly captured by the introduction of a jamming volume fraction which is shear-stress-dependant. I also show that it is possible to unify the rheological behaviour of these different suspensions (Fig. 2). The second line of research is the biggest part of my work. Thanks to an experimental home-made set up, I study locally the behaviour of a non-Brownian suspension in two cases: with or without buoyancy effects. Matching the refractive index of the fluid to that of the particles, I performed suspension imaging to deduce on the one hand the variation of the shear viscosity with particle volume fraction and shear stress and, on the other hand, the variation of the normal particle stresses in the direction of the velocity gradient and the vorticity (Fig. 3). I also show that there are significant differences in the flow of a suspension depending on whether gravity plays a role or not. Finally, I use the phenomenon of resuspension to characterize the behaviour of a non-Brownian concentrated suspension in the framework of a rheology $\mu(I_v)$ (Fig .4).

Rhéologie des suspensions non-browniennes : modèle de contact lubrifié et simulations par éléments discrets

W. Chèvremont

Université Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, 38000 Grenoble

Directeurs de thèse : H. Bodiguel, B. Chareyre

Résumé : Les propriétés d'écoulements des suspensions proviennent d'un mélange complexe des interactions interparticulaires entre particules, de façon solide ou via les forces de lubrification, ainsi que du fluide avec les particules. Au cours de ce travail de thèse, un modèle numérique de contact lubrifié a été développé, qui permet la coexistence des forces de contact solide et des forces de lubrification. Ce modèle a ensuite été utilisé pour étudier le comportement des suspensions dans une géométrie d'écoulement en cisaillement simple et de resuspension visqueuse. L'ensemble des résultats numériques ont été confrontés aux données expérimentales disponibles dans la bibliographie, avec un bon accord.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les suspensions, fluides multiphasiques comprenant des phases solides et fluides, sont présentes dans une large variété d'écoulements naturels, industriels ou biologiques, à des échelles aussi variées que le nanomètre pour des suspensions colloïdales jusqu'à la dizaine de mètres pour des écoulements de lave torrentielles. Malgré leurs diverses applications, un certain nombre de phénomènes liés à l'écoulement de suspensions, même très simples, échappent encore aujourd'hui à notre compréhension.

Lors de l'étude des suspensions, il convient de s'intéresser aux phénomènes présents dans la phase solide, dans la phase fluide ainsi qu'au complexe couplage entre ces deux phases, chacun des constituants intervenant de façon non-triviale et à plusieurs échelles, ce qui rend difficile une analyse globale.

La rhéologie des suspensions a été étudiée depuis un peu plus d'un siècle par une multitude d'auteurs avec des approches théoriques, expérimentales et, plus récemment, numériques. La plupart des systèmes simples, composés d'un seul fluide newtonien et d'une seule phase solide non-brownienne, montrent un comportement proche du newtonien, souvent légèrement rhéofluidifiant. Cependant, derrière cette apparente simplicité, un grand nombre de phénomènes différents ont pu être mis en lumière, tels que la migration, la ségrégation, le bouchage ou encore la resuspension visqueuse.

L'approche utilisée au cours de ce travail de thèse est une approche numérique, construite sur base de la méthode des éléments discrets (DEM – Discrete Element Method). Cette méthode de simulation a

historiquement été utilisée pour l'étude des granulaires secs, et discrétise le milieu à l'échelle des particules, dont le mouvement est ensuite intégré selon les lois classiques de la dynamique. Les interactions de contact solide, d'interstice lubrifié ainsi que fluide-particules sont prises en compte, respectivement à l'aide du modèle de contact coulombien, des forces de lubrification et du couplage poromécanique. Cependant, les forces de lubrification divergeant au contact solide, les deux premières sont *a priori* incompatibles, alors que des travaux expérimentaux montrent l'importance du contact entre particules dans la rhéologie des suspensions. Le premier objectif dans ce travail a donc été le développement d'un modèle de contact lubrifié, permettant à la fois le contact solide et les interactions de lubrification, et dont la stabilité de la résolution peut être garantie, malgré les termes divergents. Ce modèle de contact a ensuite été utilisé afin de simuler des expériences de rhéologie en cisaillement simple et de resuspension visqueuse. L'ensemble des résultats obtenus ont été confrontés à des données expérimentales afin de valider l'approche retenue. Les résultats ont ensuite été analysés et interprétés, afin d'améliorer la compréhension fine des phénomènes.

2. Résultats

2.1 Modèle de contact lubrifié

Le modèle de contact lubrifié développé combine un contact coulombien et les forces de lubrification, en prenant en compte la rugosité et la déformabilité des surfaces, selon le schéma rhéologique représenté à la Figure 1. Sur cette figure, u_n représente la distance géométrique entre les surfaces non déformées, u_e la

déformation des surfaces sous l'effet combiné des forces de contact et de lubrification, et u l'interstice entre les surfaces, toujours strictement positif et satisfaisant ainsi la divergence de la lubrification au contact. v_n et v_t sont respectivement les coefficients de lubrification normale et tangentielle, ε est la longueur des rugosités, k_n , k_t et g sont respectivement les raideurs des rugosités normale et tangentielle ainsi que de la particule. μ_m est le coefficient de friction microscopique entre les sphères.

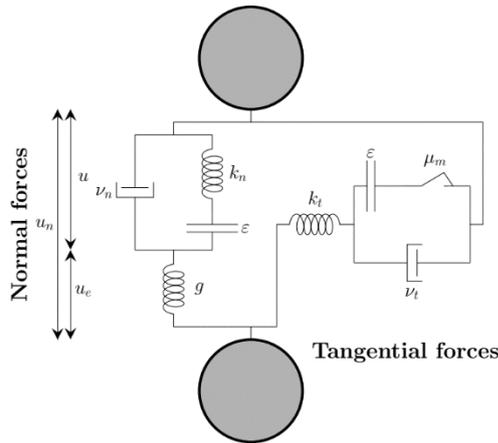


Figure 1. Schéma rhéologique du modèle de contact lubrifié.

Le modèle de contact a ensuite été testé sur plusieurs cas à deux sphères, dont des solutions analytiques ou semi-analytiques sont connues. Le premier cas test est la sédimentation d'une sphère sur une autre, mouvement purement normal qui teste le point critique du modèle, à savoir la détermination de l'interstice entre les surfaces. Le second cas-test est la trajectoire relative de deux sphères dans un champ de cisaillement, qui teste également les autres composantes du modèle (force tangentielle, couple de torsion et couple de flexion). L'ensemble de ces simulations à deux sphères montre des résultats très proches des résultats (semi) analytiques pour le cas dur et lisse ou rugueux, qui sera par la suite le cadre dans lequel se déroulent les simulations d'écoulement, et montre des résultats aux limites cohérents avec des comportements attendus dans ces zones (trajectoire inertielle, sphères molles, ...). Plusieurs nombres adimensionnels ont été déterminés, leurs limites encadrant le cas d'intérêt.

2.2 Cisaillement simple d'une suspension

Le modèle développé a ensuite été utilisé pour simuler des écoulements de cisaillement simple d'une suspension, en conditions aux limites tri périodiques. Une étude paramétrique systématique a été menée en faisant varier différents paramètres, tels que le taux de cisaillement, la taille des rugosités, ainsi que le coefficient de friction microscopique. D'autre part,

les résultats avec et sans couplage pomécanique (prise en compte des interactions à longue distance) ont été comparés. Le principal résultat de cette dernière étude est que la prise en compte de ces interactions ne modifie pas l'état stationnaire de l'écoulement de cisaillement simple, mais allonge le transitoire. Fort de ce résultat, et le temps de calcul de ce couplage étant loin d'être négligeable, la plupart des résultats ont ensuite été obtenus sans ce couplage.

L'ensemble des résultats obtenus a été confronté à des résultats expérimentaux [1] et plus précisément à une série d'expériences réalisées à pression particulaire imposée, qui a permis l'écriture de la rhéologie $\mu(I_v)$, où $I_v = \eta_f \dot{\gamma} / P_p$ est le nombre visqueux. L'avantage d'utiliser cette représentation est qu'elle est indépendante de la méthode de sollicitation, contrairement à la représentation classique en viscosité relative par rapport à la fraction volumique. En redimensionnant la fraction volumique par rapport à la fraction volumique de divergence, l'ensemble des résultats forme des courbes maîtresses, qui présentent un bon accord quantitatif avec les résultats expérimentaux disponibles dans la bibliographie, le paramètre principal changeant cette fraction volumique de divergence étant le coefficient de friction microscopique. L'analyse a ensuite tiré parti de la décomposition de la contrainte en composante de contact et de lubrification afin de proposer une expression des lois constitutives.

D'autre part, la microstructure de la suspension au cours du cisaillement a été étudiée à l'aide de fonctions de distributions de paire des différentes grandeurs, telles que la distance moyenne, la vitesse normale (représentée à la Figure 2) et tangentielle, ainsi que les différentes composantes du tenseur de contrainte. L'ensemble de ces fonctions de distributions permettent de décrire l'environnement moyen des proches voisins vu par chacune des sphères dans la suspension.

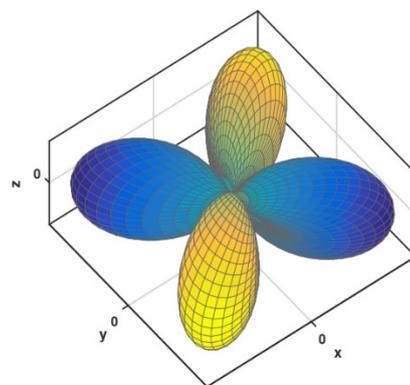


Figure 2. Distribution des vitesses normales moyennes

2.3 Contraintes normales et resuspension visqueuse

Le dernier chapitre de résultats de cette thèse est consacré à l'étude des contraintes normales et au phénomène de resuspension visqueuse, où un gradient de fraction volumique se développe. Les contraintes normales issues des simulations en cisaillement simple sont comparées aux résultats issus de la resuspension visqueuse après application du SBM, avec une bonne superposition, que ce soit dans le cas où la resuspension s'effectue dans la direction de la vortacité comme du gradient de cisaillement.

Les rapports entre les différentes contraintes normales ont été étudiés et présentent de fortes dépendances à la fraction volumique. Pour les deux cas, la viscosité normale à fraction volumique modérée est inférieure à celle prédite par les modèles existant dans la bibliographie. Cependant, dans la même gamme de fraction volumique, l'accord sur la composante de cisaillement est très bon avec les données expérimentales.

3. Conclusions

Au cours de ce travail, trois axes relatifs à la rhéologie des suspensions ont été explorés : le développement d'un modèle de contact lubrifié, l'étude du comportement en cisaillement simple et enfin le phénomène de resuspension visqueuse. La grande majorité des résultats numériques obtenus ont pu être comparés à des données expérimentales disponible dans la bibliographie et présentent un bon accord. L'analyse plus en profondeur des résultats numériques, en particulier de la décomposition de la contrainte qui est difficile à obtenir expérimentalement, a permis une compréhension plus fine des phénomènes et de pouvoir proposer des expressions phénoménologiques cohérentes avec cette décomposition.

4. Références

- [1] 188301 (2011).rheology. *Phys. Rev. Lett.* 107(1888301), 2011
- [2] Boyer, .F, Guazzelli, E, Pouliquen, O. Unifying suspension and granular rheology. *Phys. Rev. Letters*, 107, 188301 (2011).

[Abridged English version]

Suspensions are ubiquitous in natural, industrial and biological flow. Flow properties of suspensions come from a complex mixing between inter-particles solid and lubrication interaction as well as fluid-particles interaction. The large variety of involved scales makes global analysis very hard to do. The approach used in this work is a numerical one, using the Discrete Element Method (DEM). This method discretizes the domain at the particle scale and has been historically used to study dry granular flows. In order to study suspension flows, a lubricated contact model has been developed (Fig. 1), that allows dry contact forces as well as lubrication at the same time. The model has been tested successfully on two spheres testing cases, which exhibits excellent agreement with (semi) analytical solutions. The model has been tested up to its limit (soft and smooth), and continues to predict expected qualitative results.

Then, this model has been used to study simple shear flows of suspension using triperiodic boundary conditions, with and without poromechanical coupling. Results show that the latter does not affect the steady state and increase the transient time. Using this results, the further results have been obtained without this coupling, saving a lot of computation time and complexity. Then, all the results from parametric studies have been analysed using the $\mu(I_v)$ framework. Rescaling the volume fraction by the divergence volume fraction leads to master curves for all experiments. These master curves have been compared to experimental results [1] available in the literature, and show a quantitative agreement. On the other hand, the microstructure of the sheared suspension has been studied using pair distribution functions of some quantities, such as the inter-particles distance, relative normal velocity (Fig. 2), or stress components. This kind of distributions allows to describe the average environment seen by each particles. Finally, the normal stress has been studied from simple shear simulations and using viscous resuspension with SBM, in vorticity as well as in gradient direction. The agreement between the two simulations is quite good, but the normal viscosity predicted medium volume fraction is much lower than common available models. To summarize, a lubricated contact model has been developed and used to study simple shear and viscous resuspension of suspensions. The large majority of results have been compared to experimental ones with a quite good agreement. The deep analysis based on stress decomposition allows to provide coherent phenomenological models.

Fracture of dynamic dual-crosslink hydrogels

L. Debertrand

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

Directeurs de thèse : C. Creton, T. Narita

1. Introduction

Hydrogels, as soft and wet solids, attract great interest in bio-medical applications. Their use is however limited by their high fragility and brittleness, linked in large part to the lack of energy dissipation mechanism which can prevent crack propagation. A lot of progress has been done on toughening hydrogels [1, 2], especially by incorporation of a mechanism of energy dissipation inside the hydrogel. For example, double-network hydrogels dissipate energy by irreversible breaking of one of the two interpenetrated networks [3]. This project aimed at toughening a classic single network chemical hydrogel by incorporating an energy dissipation mechanism, by reversible breaking/healing of physical crosslinks. Such dynamic gels have been widely studied in the literature [4], while no systematic work has been reported on the relationship between the bond breaking dynamics and the linear, nonlinear and fracture properties at different experimental time scales. Here are presented novel “dual crosslink” hydrogels having a small amount of chemical crosslinks and a large amount of transient, physical crosslinks, based on coordination complexes between a metallic ion and two ligands on the polymer chains. The lifetime of these bonds is tunable simply by changing the metal ion. The goal was to obtain a unified mechanical behavior of the hydrogels, in a wide range of solicitation rates relative to the lifetime of the bonds and to understand the influence of a controlled and dynamic energy dissipation mechanism on the linear and nonlinear mechanical behaviors of the material. A wide range of Weissenberg number is covered: at low values the physical bonds are expected to be dissociated and invisible, while they are supposed to be permanent at high Weissenberg numbers [4].

2. Experimental methods

Poly(acrylamide-co-vinylimidazole) chemical gels and dual crosslink gels were prepared by free radical polymerization, under a nitrogen atmosphere. The network contains 20 mol% of vinylimidazole, which

acts as a ligand. The gels are washed in at least three baths of deionized water, and placed in a solution of metal ions MCl_2 for at least three days. The M^{2+} ions (Ni^{2+} , Zn^{2+} or Cu^{2+}) diffuse inside the network, react with the ligands forming coordination complexes. A derivative of terpyridine was also used as a ligand, at the same molecular concentration.

3. Results and discussion

3.1 Linear rheology and dynamics

The dynamics of dual-crosslink hydrogels with Ni^{2+} ions (at 100 mmol/L here) were studied by linear rheology. The results of a small scale frequency sweep are shown in Figure 1a.

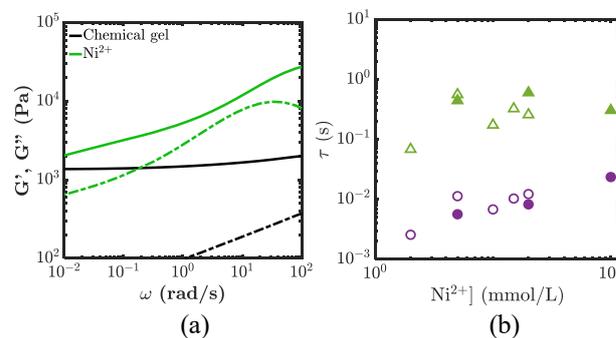


Figure 3. (a) Time-temperature superposition of G' and G'' obtained at $\gamma=0.8\%$ for a dual-crosslink hydrogel with Ni^{2+} ions and (b) relaxation times measured in this rheology experiment (full points) and DLS experiments (empty points)

At high frequencies, G' shows the beginning of an elastic plateau corresponding to a frequency range where the physical bonds behave as permanent bonds. With decreasing frequencies, G' decreases and approaches that of the corresponding chemical gel, with no physical bonds. At all frequencies, G'' is lower than G' . It exhibits a maximum around $\omega = 20$ rad/s. This peak in dissipation is related to the relaxation of polymer chains when a physical bond opens. At even lower frequencies, both G' and G'' show a change in their slope, suggesting the presence of a second, slower relaxation mode.

A fractional derivative model with a plateau modulus G_0 (corresponding to G' of the chemical gel) and two fractional modes, shown on equation (1), fitted very well these data. Gels with different Ni^{2+} concentrations show the same behavior, and the values of the two characteristic times increase with $[\text{Ni}^{2+}]$, as is shown in Figure 3b.

$$G^* = G_0 + \frac{G_1(j\omega\tau_1)^{\alpha_1}}{1+(j\omega\tau_1)^{\alpha_1}} + \frac{G_2(j\omega\tau_2)^{\alpha_2}}{1+(j\omega\tau_2)^{\alpha_2}} \quad (1)$$

These two dynamic modes are also detected by dynamic light scattering (DLS) experiments. In the ensemble-averaged autocorrelation functions, two q -independent (and thus, macroscopic) decorrelation modes can be found. The values of the characteristic times match very well with those obtained from rheology (Figure 3b). The faster mode is attributed to the dynamics linked to the opening (or breaking) of the physical bonds, while the slower is attributed to the dynamics of clusters of physical bonds. These clusters act as reversible bonds, but have a much longer lifetime than single physical bonds since they are composed of are open. The existence of those clusters of physical crosslinks has been proven by X-Ray scattering experiments (not shown here).

The dynamics of the system were successfully tuned by changing the metal ion (or ligand). In Figure 4, the master curve of $\tan \delta$ for four systems is shown. It is clear that the rheological behavior of those dual-crosslink hydrogels follows a unified law of behavior with the Deborah number $\omega\tau$, where τ is the lifetime of the physical bond (from the peak of G'' when it was visible, otherwise determined by shifting). The corresponding values of τ are listed in the inset of Figure 4, and show a good correspondence with values that can be found in the literature [5].

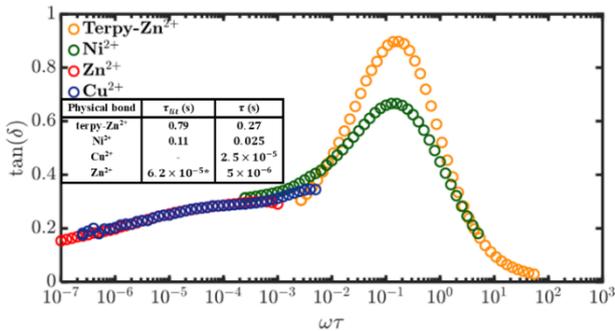


Figure 4. Superposition of $\tan \delta$ obtained for dual-crosslink hydrogels with different physical bonds. Inset: lifetimes τ used here, compared to those found in literature.

3.2 Large deformations behavior

One of the main ideas of this project was to link the small-scale dynamics of the dual-crosslink hydrogels to their behavior in large deformations and in fracture. Uniaxial tensile tests were performed. Figure 5 shows stress-stretch curves to rupture, performed by varying the Weissenberg number λt . This number was tuned either by changing the stretch-rate $\dot{\lambda}$ of the experiment (Figure 5a), or by changing the lifetime of the physical bond τ (Figure 5b). The same effect of the Weissenberg number was found in both series. As expected [4, 6], the elastic modulus increased with λt : when increasing the stretch-rate, the number of mechanically active physical bonds increases, which increases the number of crosslinks. At lower values of λt , the elastic modulus is equal to that of the bare chemical gel: the physical bonds become mechanically invisible.

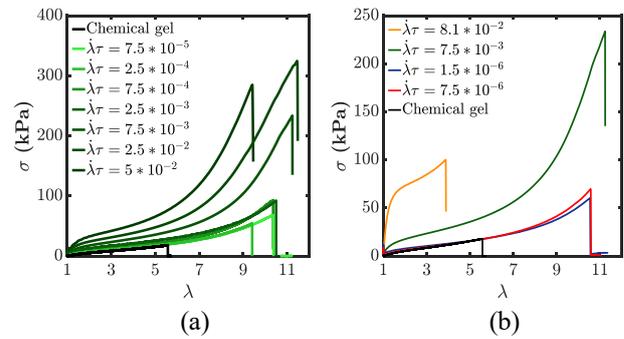


Figure 5. Tensile tests obtained at different Weissenberg numbers, (a) varying the stretch-rate on a dual-crosslink hydrogel with Ni^{2+} ions and (b) varying the lifetime of the physical bonds

The materials showed however an interesting behavior when $\lambda > 3$, with a softening followed by a hardening. The Mooney-Rivlin reduced stress σ_r is informative to study those two behaviors [7]:

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} \quad (2)$$

This reduced stress is plotted as a function of time in Figure 6. This representation clearly shows that the reduced stress in the softening regime superposes very well for all the stretch-rates (with the exception of the lower stretch-rates, where the forces are low and the experimental error higher). This indicates that the stress can be separated into a neo-Hookean strain-dependent term $\lambda - \lambda^{-2}$ and a time dependent term $\sigma_r(t)$.

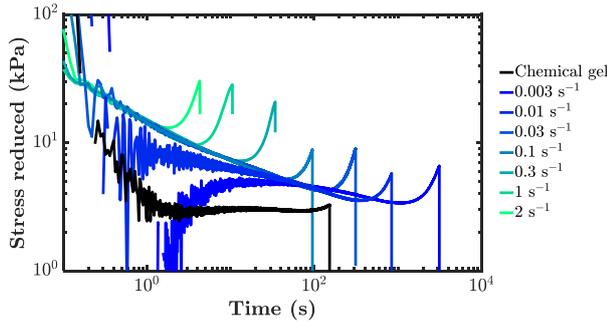


Figure 6. Reduced stress as a function of time, for a dual-crosslink hydrogel with Ni^{2+} ions, at different stretch-rates.

The softening is thus a typical time-dependent behavior [6], controlled by the lifetime of the physical bonds. During stretching, the polymer chains between crosslinks are loaded. With time, a part of the physical crosslinks dissociates and the corresponding chains relax the stress. The physical bonds can re-associate with available binding sites on the chain, and the mechanism of energy dissipation continues. The stretch and stress levels do not have any influence on this softening/relaxation phenomenon, up to the point where the hardening begins.

The hardening regime however does not superpose on the master curve, and its intensity and onset are dependent on the Weissenberg number, although with different dynamics from those of the physical bonds. Those second dynamics are attributed to the slow dynamics of the clusters of physical bonds, observed in rheology. The polymer chains connected to those clusters do not have the time to relax when the deformation becomes too fast. They enter in a non-linear elastic regime, where the energy stored increases much faster. This fast increase compensates the decrease in energy seen with the softening. At lower Weissenberg numbers, the clusters also relax and the hardening observed is related only to the chemical network, and independent on $\dot{\lambda}t$. At high $\dot{\lambda}t$, the deformation is too fast and no relaxation of the polymer chains is possible: the physical bonds act as permanent bonds, and the hydrogel breaks before the hardening regime is reached.

It should be noted that, at low $\dot{\lambda}t$, the stretch at break is much higher than that of the corresponding chemical gels, though the elastic modulus of the two gels is comparable. Thus the physical bonds are supposed to be invisible. This important result is interpreted as the difference in the energy transfer at chain breaking. When a polymer chain breaks, part of its elastic energy is transferred to its neighbors, which will in turn break. This energy transfer rate is

unrelated to the Weissenberg number of the experiment and thus, is influenced by the physical bonds. They prevent this correlated breaking of polymer chains by dissipating the energy transferred from the broken bond to its neighbors, thus delaying the nucleation of a crack in the hydrogel.

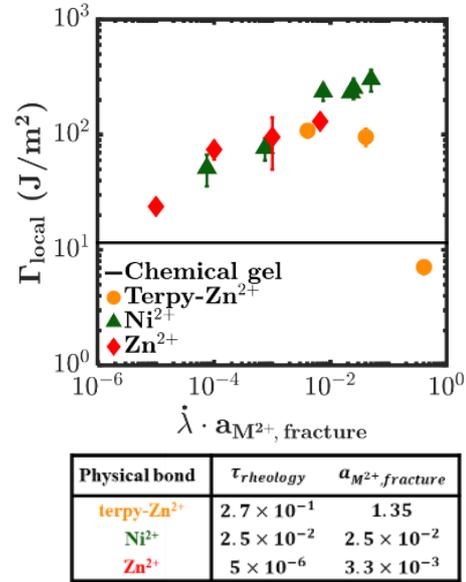


Figure 7. Fracture energy Γ_{local} versus the Weissenberg number obtained in fracture experiments. The table lists the new horizontal shift factors, compared to the ones obtained in rheology.

The second step of breaking, the propagation of a crack, should on the contrary be dependent on the Weissenberg number [8]. This was verified by realizing tensile tests on notched samples. The energy Γ_{local} [8] needed to propagate this crack is plotted in Figure 7 as a function of the Weissenberg number. A good superposition was obtained with a set of horizontal shift factors (listed in Figure 7) that is different from that of linear rheology. Γ_{local} shows a peak at $\dot{\lambda}a_{M^{2+}, fracture} \approx 10^{-2}$, with a steep decrease at higher values. These differences from the linear behavior are due to the increasing influence of the clusters on the mechanical behavior. At higher Weissenberg number the physical bonds (or clusters of them) are unable to dissipate energy at those rates. At lower numbers, the same phenomenon delaying the nucleation of a crack might be taking place, which would explain the slower decrease of Γ_{local} .

4. Conclusion

Dual-crosslink hydrogels with transient bonds based on coordination complexes show a unified mechanical behavior, determined by the lifetime of the transient bond. At low Weissenberg number, the

physical bonds are mechanically invisible. With increasing Weissenberg number, their influence increases: the energy dissipation and Young's modulus of the network increase. At high Weissenberg number, they act as permanent bonds and give a high Young's modulus and low energy dissipation to the material. However, some discrepancies to this ideal behavior have been highlighted here, particularly at large deformations and in the fracture of the hydrogel. The nucleation of a crack in the network is delayed for almost all the Weissenberg numbers considered here, thanks to the prevention of correlated bond breakage. Unexpectedly, the influence of the few clusters of physical bonds is critical, with a marked stretch-rate-dependent hardening at large deformations. With all this information, it should now be possible to better understand the physics controlling the propagation of a crack inside these dual-crosslink hydrogels.

5. References

- [1] Ito, K. Novel cross-linking concept of polymer network: Synthesis, structure, and properties of slide-ring gels with freely movable junctions. *Polym. J.*, 39, 489–499 (2007).
- [2] Sun, J.Y., Zhao, X., Illeperuma, W.R.K., Chauduri, O., Oh, K.H., Mooney, D.J., Vlassak, J.J., Suo, Z. Highly stretchable and tough hydrogels. *Nature*, 489, 133–136 (2012).
- [3] Gong, J.P., Katsuyama, Y., Kurokawa, T., Osada, Y. Double-network hydrogels with extremely high mechanical strength. *Adv. Mater.*, 15, 1155–1158 (2003).
- [4] Rossow, T., Seiffert, S. Supramolecular polymer gels with potential model-network structure. *Polym. Chem.*, 5, 3018 (2014).
- [5] Hammes, G.G., Steinfeld, J.I. Relaxation spectra of some Ni(II) and Co(II) complexes. *J.A.C.S.*, 84, 4639–4643 (1962).
- [6] Mayumi, K., Marcellan, A., Ducouret, G., Creton, C., Narita, T. Stress–strain relationship of highly stretchable dual cross-link gels: Separability of strain and time effect. *ACS Macro Lett.* 2, 1065–1068 (2013).
- [7] Creton, C., Ciccotti, M. Fracture and adhesion of soft materials: a review. *Rep. Prog. Phys.*, 79, 046601 (2016).
- [8] Mayumi, K., Guo, J., Narita, T., Yuen, C., Creton, C. Fracture of dual crosslink gels with permanent and transient crosslinks. *Extr. Mech. Lett.*, 6, 52–59 (2016).

Comportement rhéologique et viscosité dynamique des nanofluides à base de quelques couches de graphène

S. Hamze

Université de Rennes, LGCGM, 35000 Rennes

Directeurs de thèse : T. Maré, P. Estellé

Résumé : Une étude expérimentale du comportement rhéologique a été faite sur des nanofluides à base de graphène à quelques couches (FLG) préparés avec un mélange commercial d'eau et de propylène glycol et de trois tensioactifs non ioniques, le Triton X-100, le Pluronic® P-123 et la gomme arabique. Les propriétés d'écoulement de ces nanofluides ont été étudiées pour une teneur en FLG de 0,05 à 0,5 % en masse entre 283,15 et 323,15 K. Différents types d'expériences ont été faites sur les nanofluides, au repos à température fixe, sous vitesse de cisaillement constant à température fixe et sous une rampe de température à vitesse de cisaillement fixe, afin d'évaluer leur stabilité et leur comportement sous l'influence de la température et du cisaillement. A la fin des mesures, les résultats ont été comparés et corrélés à l'aspect visuel des échantillons. Cette étude expérimentale a montré que la température, le cisaillement et la durée du cisaillement ont une influence importante sur la stabilité sous cisaillement des nanofluides, en fonction de la concentration et du tensioactif utilisé. Enfin, pour tous les nanofluides stables sous cisaillement, l'évolution de la viscosité dynamique des nanofluides en fonction de la température a été corrélée au modèle de Vogel-Fulcher-Tammann.

1. Introduction

La demande mondiale d'énergie et l'épuisement progressif des combustibles fossiles nécessitent le développement de nouvelles technologies basées sur des sources d'énergie alternatives [1]. Les nanofluides sont devenus un sujet de recherche d'un immense intérêt dans le monde entier. Le développement de la recherche sur les nanofluides dans différents domaines scientifiques comme le transfert de chaleur, les nouvelles énergies, l'électronique et la micro-électronique, la concentration de l'énergie solaire, la médecine, la climatisation et le refroidissement par micro-canaux est en constante augmentation. Cet intérêt est dû aux propriétés thermiques intrinsèques des nanoparticules introduites dans les fluides de base communs qui améliorent les propriétés de transfert de chaleur [2, 3]. Dans ce contexte, les nanomatériaux de carbone comme le diamant, les nanotubes de carbone, et surtout le graphène sont prometteurs. Parmi les différentes propriétés thermophysiques, la connaissance de la viscosité est fondamentale pour toutes les applications impliquant le transport de fluides car la puissance de pompage et la perte de charge en dépendent. En général, comme pour tous les nanofluides [2, 4], la viscosité des nanofluides à base de graphène est influencée par plusieurs facteurs tels que l'état de dispersion, la température, la concentration, la morphologie, le taux de cisaillement, la présence d'un tensioactif, et la viscosité du fluide de base.

Dans notre étude, du graphène à quelques couches (FLG) de haute qualité a été synthétisé et dispersé dans un fluide commercial, mélange de propylène-glycol et d'eau, utilisant Triton X-100, Pluronic® P-123 et gomme arabique comme tensioactifs non ioniques. Différentes concentrations en masse des nanoparticules ont été étudiées, allant de 0,05 à 0,5 %. Le comportement rhéologique de tous les nanofluides et des fluides de base correspondants a été étudié dans la gamme de température 283,15-323,15 K (10-50°C) et corrélé à l'aspect visuel des nanofluides après cisaillement. Les résultats sont discutés en fonction de l'influence du type de tensioactif et de sa concentration, de la concentration de FLG, du temps de cisaillement et de la température. L'évolution de la viscosité avec la température est finalement décrite par un modèle complet de viscosité pour les nanofluides qui sont bien stables sous cisaillement.

2. Matériaux et expériences

Le FLG a été synthétisé à partir du graphite expansé (Mersen, Courbevoie, France) par une méthode d'exfoliation mécanique assistée par l'acide tannique (Sigma-Aldrich, Lyon, France). Le FLG préparé et pré-dispersé dans la solution tannique aqueuse a été lavé avec de l'eau distillée avant la lyophilisation [5]. Après la lyophilisation, la poudre obtenue était prête pour l'analyse et la préparation de nanofluides. Un fluide commercial à base d'eau et de propylène glycol (40:60 % en masse), à savoir le Tyfocor® LS, a été fourni par Viessmann S.A. et a été utilisé pour la

préparation des nanofluides [6]. Des tensioactifs non ioniques tels que le Pluronic® P-123 (Sigma Aldrich, Saint-Quentin Fallavier, France), le Triton X-100 (Sigma Aldrich, Allemagne), et la gomme arabique (Acros Organics, Illkirch, France) ont été sélectionnés pour la préparation des nanofluides, parce qu'ils ont une bonne capacité à disperser les nanomatériaux de carbone. Pour chaque tensioactif, des nanofluides contenant 0,5 % en masse de FLG ont d'abord été préparés en deux étapes, en ajoutant 1 % en masse du tensioactif. Ensuite, une dilution de cette solution a été faite pour obtenir trois autres concentrations massiques : 0,25, 0,1, et 0,05 %.

Après la préparation, on passe à la caractérisation du FLG et des nanofluides. L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée à l'aide d'un appareil XL30 S-FEG. Les observations par microscopie électronique à transmission (TEM) et par TEM à haute résolution (HRTEM) ont été réalisées à l'aide d'un appareil JEM-ARM 200F. La transformée de Fourier rapide (FFT) et la FFT inverse (IFFT) ont été calculées sur la zone sélectionnée des images FLG en utilisant un logiciel de micrographie numérique. Un spectromètre micro-Raman LabRAM HR 800 a été utilisé pour l'analyse par spectroscopie Raman. D'une manière originale, la stabilité des nanofluides par rapport à la sédimentation a été suivie par de multiples mesures de diffusion de la lumière à l'aide d'un appareil Turbiscan Classic MA2000 (Formulation, Toulouse, France). Des études de viscosité dynamique ont été réalisées avec un rhéomètre rotatif Malvern Kinexus Pro (Malvern Instruments, Royaume-Uni) équipé d'une géométrie cône-plan, avec un diamètre de 60 mm et un angle de cône de 1°, tandis que l'espace entre le cône et la plaque est de 0,03 mm. Les mesures ont été effectuées à des températures comprises entre 10 et 50°C avec un intervalle de 10°C. Les tests ont été effectués de trois manières : sans cisaillement en fixant la température, en augmentant la vitesse de cisaillement tout en fixant la température, et en fixant la vitesse de cisaillement tout en augmentant la température.

3. Résultats et discussion

3.1 Synthèse et caractérisation de FLG

Les images d'observation du MEB et du TEM (Fig. 1) montrent que le matériel préparé se présente sous la forme de feuilles très fines d'environ 3 à 5 couches d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm. La taille latérale moyenne des feuilles de FLG a été trouvée autour de 5 µm en moyenne. La spectroscopie Raman et les images HRTEM, FFT et IFFT ont tous montré que le FLG utilisé a une excellente qualité structurale

avec son réseau d'atomes de carbone en nid d'abeille bien visible.

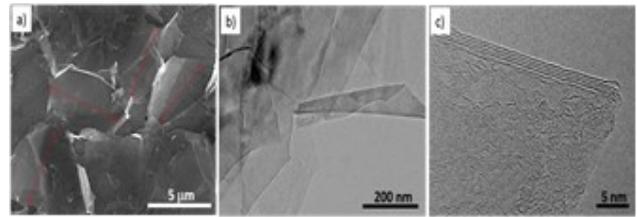


Figure 1. Images MEB (a) et MET (b et c) du FLG synthétisé [4, 5].

3.2 Stabilité au repos des nanofluides

La stabilité statique des nanofluides à base de FLG a été suivie dans le temps par observation visuelle et analyse Turbiscan. Le Turbiscan a permis de mesurer l'évolution de la sédimentation dans les nanofluides qui ont été préparés avec le Triton X-100 et le Pluronic® P-123. La sédimentation complète a été plus rapide pour le Triton X-100 (après un jour) que pour le Pluronic® P-123 (après trois jours). Une analyse fiable n'a pas été possible avec la gomme arabique, alors que ce nanofluide a été observé visuellement plus stable que les deux autres (Fig. 2).

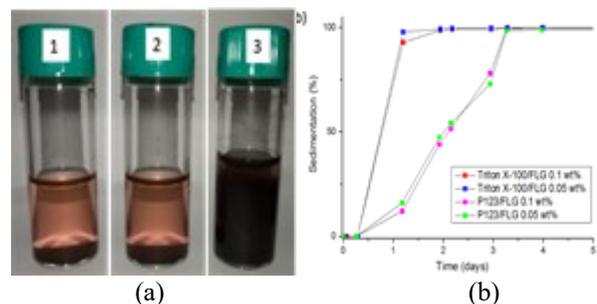


Figure 2. (a) Photos de nanofluides à base de FLG avec 0,1 % en masse de FLG et (1) Triton X-100, (2) Pluronic® P-123 et (3) gomme arabique comme agent tensioactif 6 jours après leur préparation. (b) Niveau de sédimentation du Turbiscan pour les nanofluides à base de FLG avec Triton X-100 et Pluronic® P-123 pour 0,05 et 0,1 % en masse de FLG [4, 5].

3.3 Comportement rhéologique et viscosité dynamique des nanofluides

Dans les conditions étudiées, tous les fluides de base (mélanges surfactant-Tyfocor® LS) étudiés présentaient un comportement newtonien. La viscosité relative des fluides de base a été déterminée dans la plage de température testée. Les résultats montrent que l'addition de Pluronic® P-123 (toutes concentrations), de Triton X-100 (0,1, 0,2 et 0,5 % en masse) et de gomme arabique (0,1 et 0,2 % en masse) n'a pas d'effet significatif sur la viscosité du Tyfocor® LS dans le cadre de l'incertitude expérimentale (≈ 4%). Pour les autres échantillons, une augmentation significative de la viscosité a été observée.

L'effet de la température et de la concentration sur la viscosité dynamique des nanofluides a été étudié au repos et sous cisaillement, ainsi que l'effet du temps de cisaillement. Au-delà de l'évaluation de la viscosité dynamique des nanofluides, l'étude montre que la température, le cisaillement et la durée du cisaillement jouent un rôle important sur la stabilité des nanofluides sous écoulement, en fonction du surfactant et de la concentration en graphène. Les nanofluides avec le Pluronic® P-123 sont plus stables sous cisaillement que les deux autres séries. L'ajout de la concentration de FLG la plus élevée (0,5 % en masse) avec la présence du surfactant augmente la viscosité du Tyfocor® LS, respectivement jusqu'à 19,9 %, 34,5 % et 121,6 % dans le cas du Pluronic® P-123, du Triton X-100 et de la gomme arabique à 10°C, 10°C et 30°C. Un exemple de la viscosité relative (par rapport au mélange Tyfocor® LS + surfactant) des trois séries à 10°C est présenté à la Figure 3.

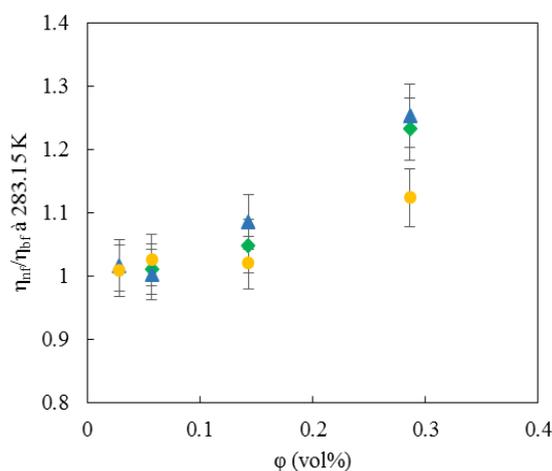


Figure 3. Variation de la viscosité relative des nanofluides avec le Triton X-100 (◆), le Pluronic® P-123 (●) et la gomme arabique (▲) en fonction de la concentration volumique de FLG à 10°C [4].

Enfin, pour les nanofluides stables sous cisaillement, l'évolution de la viscosité dynamique avec la température a été corrélée au modèle de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{AT_0}{T - T_0} \quad (1)$$

4. Conclusion

Le graphène à quelques couches (FLG) a été produit selon une méthode d'exfoliation mécanique assistée par l'acide tannique et ensuite caractérisée par MEB, MET et spectroscopie Raman, démontrant l'excellente qualité structurale des nanofeuillets de graphène et

l'efficacité du processus d'exfoliation. Cette étude concernait la caractérisation rhéologique des nanofluides à base de FLG produits avec un fluide commercial de transfert de chaleur à base d'eau et de propylène glycol et de différents tensioactifs non ioniques. D'une manière originale, les nanofluides ont été soumis à différentes expériences, au repos à température fixe, sous taux de cisaillement constant à température fixe et sous une rampe de température à taux de cisaillement fixe, ce qui a permis d'évaluer leur stabilité et leur comportement sous l'influence du cisaillement et de la température. Ces méthodes de mesure ont montré que la stabilité sous cisaillement des nanofluides dépend de l'état de cisaillement, de la durée de cisaillement et de la température, ainsi que du type de tensioactif et de sa teneur. En outre, il a été démontré que le comportement de l'écoulement sous cisaillement des nanofluides variait également avec les mêmes paramètres et peut être lié à l'aspect visuel des nanofluides après cisaillement. Enfin, l'évolution de la viscosité dynamique des nanofluides stables en fonction de la température a été bien décrite par le modèle de viscosité de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT).

5. Références

- [1] Hamze, S., Cabaleiro, D., Mare, T., Vigolo, B., Estellé, P. Shear flow behavior and dynamic viscosity of few-layer graphene nanofluids based on propylene glycol-water mixture. *J. Mol. Liq.*, 316, 113875 (2020).
- [2] Murshed, S.M.S. Estellé, P. A state of the art review on viscosity of nanofluids. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 76, 1134-1152 (2017).
- [3] Hamze, S., Berrada, N., Desforges, A., Vigolo, B., Gleize, J., Ghanbaja, J., Mare, T., Cabaleiro, D., Estellé, P. Dynamic viscosity of purified multi-walled carbon nanotubes water and water-propylene glycol-based nanofluids. *Heat Transf. Eng.*, 1-12 (2020).
- [4] Hamze, S. Graphene based nanofluids: development, characterization and application for heat and energy systems. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, Rennes (2020).
- [5] Hamze, S., Berrada, N., Cabaleiro, D., Desforges, A., Ghanbaja, J., Gleize, J., Bégin, D., Michaux, F., Mare, T., Vigolo, B., Estellé, P. Few-layer graphene-based nanofluids with enhanced thermal conductivity. *Nanomaterials*, 10, 1258 (2020).
- [6] Berrada, N., Hamze, S., Desforges, A., Ghanbaja, J., Gleize, J., Mare, T., Vigolo, B., Estellé, P. Surface tension of functionalized MWCNT-based nanofluids in water and commercial propylene-glycol mixture. *J. Mol. Liq.*, 293, 111473 (2019).

Elaboration et comportement mécanique de composites amylo-protéiques

I. Jebalia

INRAE, UR1268 Biopolymères, Interactions & Assemblages (BIA), 44316, Nantes

Directeurs de thèse : G. Della Valle, S. Guessasma, co-encadrante : M. Kristiawan

Résumé : L'extrusion est un procédé souple, adapté à l'élaboration d'aliments à base de protéagineux. Outre leur densité et leur structure cellulaire, la texture de ces aliments dépend du comportement mécanique du matériau constitutif ou pariétal, considéré comme un composite dense d'amidon et de protéines, dont nous étudions ici la morphologie et les propriétés mécaniques. Des composites denses à base de pois sont élaborés par extrusion bi-vis. Leur morphologie est modulée par la formulation et la variation de l'énergie mécanique spécifique. Leurs propriétés mécaniques varient en fonction de la fraction volumique des particules, de leurs caractéristiques morphologiques et des propriétés mécaniques locales des phases. Un modèle mécanique fondé sur la méthode des éléments finis permet de mieux comprendre ces relations et révèle un effet important de l'interface entre l'amidon et les protéines, matérialisé par une localisation du champ de contraintes.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les protéagineux (pois, lentilles, haricots ...) sont une excellente source de protéines (20-30% base sèche). Ils peuvent contribuer à limiter l'impact environnemental associé à la production de protéines animales, en augmentant la part des protéines végétales dans notre alimentation. Leur richesse en acides aminés, tels que la lysine, en fait de bons candidats pour compléter l'apport des céréales dans le développement d'aliments extrudés [1]. La texture de ces aliments, considérés comme des mousses solides, est définie par la structure et les propriétés mécaniques du matériau constitutif, considéré comme un composite amylo-protéique dense, dont les propriétés sont méconnues [2]. Dans ce contexte, le but de notre étude est de déterminer la relation entre les caractéristiques morphologiques et les propriétés mécaniques des composites amylo-protéiques issus de protéagineux, en combinant des approches expérimentales et de modélisation par la méthode des éléments finis, à différentes échelles structurales.

2. Elaboration des composites et évaluation du comportement rhéologique

Une extrudeuse bi-vis corotative équipée d'une filière plate (section: $26 \times 1 \text{ mm}^2$) est utilisée pour élaborer des matériaux denses (non expansés) sous forme de rubans ($e = 1,3 \pm 0,2 \text{ mm}$). Les matières premières sont la farine de pois (FP), les isolats de protéines de pois (PPI) et les mélanges amidon-protéines (AP) (à différents ratios A/P : 2/1, 1/1, 1/2). FP a une teneur élevée en fibres (28% b.s). Les paramètres d'extru-

sion ont été modifiés pour obtenir des matériaux dans un large intervalle d'énergie mécanique spécifique ($EMS = 130\text{-}2200 \text{ kJ/kg}$) afin de conduire à une large diversité de propriétés.

Les lois de comportement visqueux des matières avec le même ratio A/P = 2 (farine et mélange AP 2/1) ont été déterminées grâce au rhéomètre capillaire à précisaillement, le Rhéoplast[®], qui permet de simuler le traitement thermomécanique imposé à la matière lors du procédé d'extrusion. A l'instar de l'amidon fondu, les courbes d'écoulement sont décrites par la loi puissance $\eta = K \dot{\gamma}^{(n-1)}$, typique du comportement rhéofluidifiant, avec des effets décroissants de la température et de la teneur en eau. Les courbes d'écoulement de FP et de mélange AP 2/1 sont très proches et légèrement inférieures à celle de l'amidon de pois (Fig. 1), ce qui suggère que le comportement visqueux de ces matières dépend peu de la teneur en protéines et du taux de fibres.

Ces résultats permettent d'alimenter le logiciel Ludovic[®] afin de simuler le procédé d'extrusion [3]. Les valeurs d'EMS mesurées sont bien corrélées à celles calculées. La simulation par Ludovic[®] permet donc de prévoir le taux de transformation des biopolymères. L'accroissement d'EMS favorise la déstructuration des granules d'amidon, la solubilisation des fibres, le développement des réactions de Maillard, le dépliement et la réassociation de protéines par des ponts disulfures [4]. Ces transformations vont conférer aux extrudés leur morphologie finale.

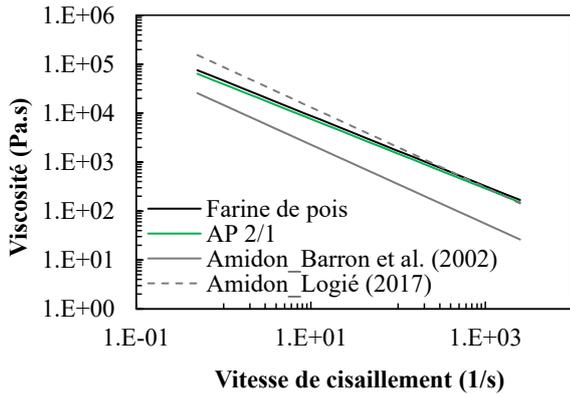


Figure 1. Comparaison des courbes d'écoulement de la farine de pois et du mélange AP 2/1 à celles de l'amidon de pois issues d'autres études, à teneur en eau de 30% et température de 115 ± 2°C. Les lignes correspondent à l'ajustement de données selon la loi de puissance ($R^2=0,99$).

3. Microstructure des composites

La microscopie confocale à balayage laser (MCBL) montre que l'extrusion de la farine de pois et des mélanges AP conduit à des morphologies de composites où des agrégats protéiques sont dispersés dans une matrice continue d'amidon (Fig. 2).

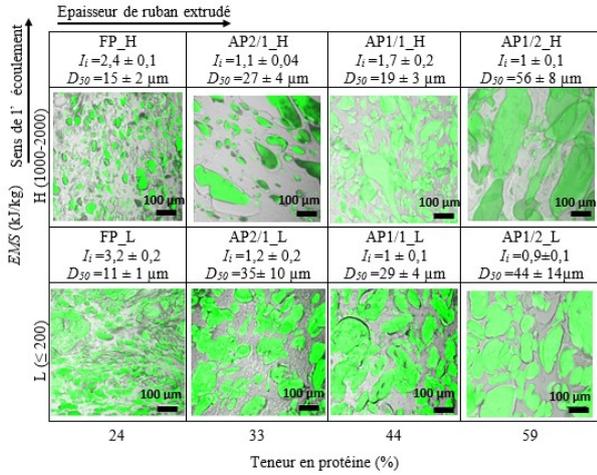


Figure 2. Morphologies des matériaux extrudés en fonction de la teneur en protéines et de l'EMS durant l'extrusion, révélées par microscopie confocale à balayage laser (MCBL). Les protéines sont colorées en vert. L'amidon amorphe, non coloré, est en gris. I_i est l'indice d'interface entre les deux phases. D_{50} est la taille médiane d'agrégats protéiques. La dénomination des échantillons est : formulation (FP, AP2/1, AP1/1, AP1/2)_niveau d'EMS (low: L, medium: M, high: H).

La variation de l'intensité du traitement thermomécanique (EMS) et de la formulation conduit à de larges intervalles de caractéristiques morphologiques, déterminées par analyse d'images [5], telles que la taille médiane des agrégats protéiques ($D_{50} \approx 11-56 \mu\text{m}$), le ratio surfacique de la phase protéique

($RS \approx 0,17-0,55$) et l'indice d'interface amidon/protéines ($I_i \approx 0,7-3,2$), défini à partir du périmètre (P) et de la surface totale (S) des agrégats protéiques selon :

$$I_i = \frac{P / P_{ref}}{\sqrt{A / A_{ref}}} \quad (1)$$

où ref correspond à un échantillon de référence (AP1/1_L), qui présente la valeur de S maximale. Plus la taille des agrégats protéiques (D_{50}) est élevée, plus l'interface entre protéines et amidon est faible [5].

Pour une même composition, la différence des caractéristiques morphologiques est due aux différents taux de transformation des constituants, contrôlée par l'EMS pour l'amidon et par la température pour les protéines. L'accroissement de l'EMS conduit à une augmentation de la surface d'amidon par rapport aux protéines en raison de la déstructuration de l'amidon et de l'agrégation des protéines, essentiellement par des ponts disulfures.

4. Propriétés mécaniques des composites

4.1. Echelle macroscopique

Le comportement mécanique des matériaux à l'état vitreux (teneur en eau 12%) est étudié par le test de flexion 3 points. L'amidon amorphe présente un comportement ductile, tandis que le PPI et les composites amylo-protéiques présentent un comportement fragile. La contrainte à la rupture (σ_R) diminue avec l'augmentation de la fraction volumique des particules (ϕ_{P+F} : protéines P + fibres F) (Fig. 3a).

Cette tendance suggère une adhésion faible entre les constituants, en accord avec le modèle des composites de Nicolais et Nicodemo [6] :

$$\sigma_R = \sigma_M (1 - a \phi_P^b) \quad (2)$$

La variation de ϕ_{P+F} ne présente pas un effet déterminant sur les modules de flexion (E) des composites, comme le montre la dispersion des valeurs de E pour la même formulation (Fig. 3b). Le comportement mécanique de ces matériaux n'est pas expliqué par les modèles de Voigt [7] (Eq. (3)) et Reuss [8] (Eq. (4)), basés sur des arrangements particuliers de phases, ce qui suggère une influence majeure des caractéristiques morphologiques pour une même formulation.

$$E_c = \phi_M E_M + \phi_P E_P \quad (3)$$

$$E_c = \frac{E_M E_P}{E_M \phi_P + E_P \phi_M} \quad (4)$$

où ϕ est la fraction volumique, M et P correspondant respectivement à la matrice et aux particules.

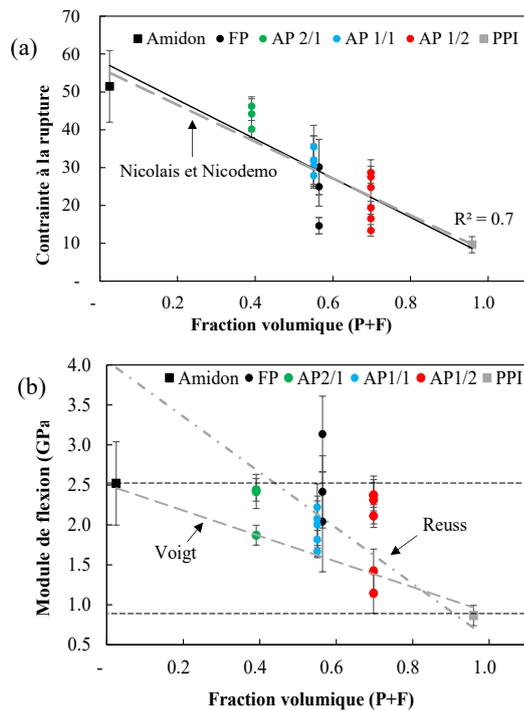


Figure 3. Impact de la fraction volumique des particules sur (a) la contrainte à la rupture et (b) le module de flexion. Les lignes pointillées horizontales correspondent aux propriétés mécaniques de constituants purs (amidon, PPI). Les lignes pointillées correspondent au modèle de Nicolais et Nicodemo (Eq. (2)) en (a) et aux modèles de Voigt (Eq. (3)) et Reuss (Eq. (4)) en (b).

4.2. Relation entre propriétés mécaniques et morphologie

Dans cette partie, l'indice d'interface I_i est considéré comme indicateur de la morphologie des composites. Il est négativement corrélé avec la contrainte (pour FP et le mélange AP 2/1, Fig. 4) et la déformation à la rupture (non présenté ici), ce qui reflète une décohésion des agrégats protéiques par rapport à la matrice d'amidon, sous l'effet de la contrainte [5]. Plus I_i est élevé, plus la décohésion entre les phases est importante et le matériau fragile.

La variation des modules de flexion (E) avec I_i ne suit pas une tendance claire, différentes valeurs de E étant obtenues pour une même valeur de I_i . Par conséquent, les variations du comportement mécanique des composites ne peuvent pas être expliquées seulement par leurs caractéristiques morphologiques, ce qui suggère une contribution significative des propriétés intrinsèques des phases et de l'interphase.

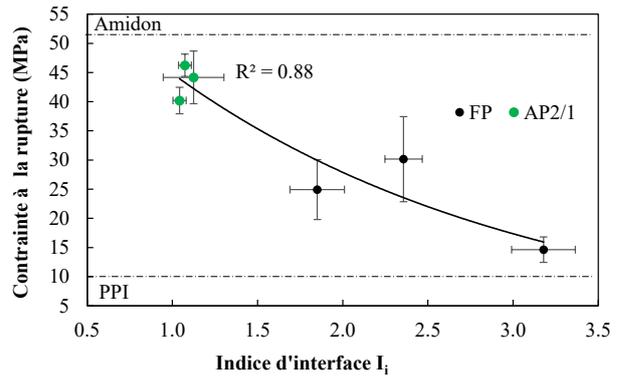


Figure 4. Variation de contrainte à la rupture avec l'indice d'interface. Les lignes horizontales pointillées correspondent aux propriétés mécaniques de constituants purs (PPI, amidon). Les cercles correspondent aux échantillons sélectionnés pour l'analyse de propriétés mécaniques locales.

4.3. Echelle locale : test de nanoindentation

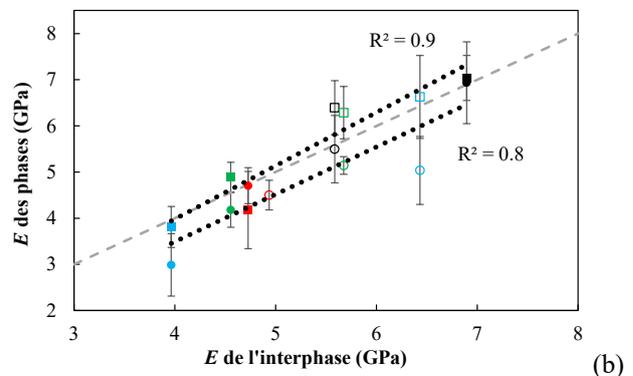
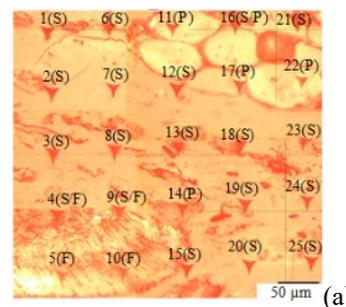


Figure 5. (a) Image de microscopie optique montrant les empreintes générées lors de l'indentation et (b) variation du module de Young (E) des phases de l'amidon (□) et des protéines (○) par rapport à celui de l'interphase amidon/protéines (teneur en eau 8%). Les symboles vides et pleins se réfèrent aux échantillons extrudés respectivement à EMS faible et élevée. Les lignes noires en pointillés représentent l'ajustement des données par des fonctions linéaires.

Les propriétés mécaniques locales des composites, en particulier les modules de Young (E) des phases d'amidon et de protéines et d'interphase, sont déterminées par le test de nanoindentation instrumentée. Cette technique est fondée sur l'application d'un indenteur sur la surface d'un échantillon, puis son

retrait (profondeur 3 μm , largeur 21 μm). Gr ce à l'observation des empreintes par microscopie optique (Fig. 5a), il est possible d'identifier la position de chaque indentation et de calculer le module E à partir de la courbe (force-profondeur) de décharge.

Selon le composite, différentes valeurs de E sont obtenues pour les phases et l'interphase. Le module de l'interphase prend des valeurs comprises entre celles des phases d'amidon et de protéines, et croît avec elles (Fig. 5b). La différence des valeurs de E entre les phases et l'interphase est attribuable à une répartition non uniforme de l'eau (8% en moyenne) entre les phases [9]. Elle suggère que les propriétés locales des composites influencent grandement le comportement mécanique à l'échelle macroscopique et expliqueraient la dispersion des propriétés mécaniques pour une même valeur de I_i (Fig. 4).

Pour prendre en compte les nombreuses variables qui gouvernent le comportement de ces composites, une approche de modélisation numérique fondée sur la méthode d'éléments finis (MEF) est développée afin d'établir leurs lois constitutives.

5. Modélisation du comportement mécanique des composites par la méthode des éléments finis (MEF)

Les résultats expérimentaux ont été intégrés dans des modèles mécaniques par MEF aux différentes échelles. A l'échelle macroscopique, la simulation du test de flexion montre que le comportement mécanique des composites est pris en compte par une loi élasto-plastique, suivant la loi de durcissement de Voce (1955) :

$$\sigma_{ys} = \sigma_{ys0} + \sigma_{sat} [1 - \exp(-\beta \epsilon_{plastique})] \quad (5)$$

où σ_{ys0} est la limite élastique, σ_{sat} la contrainte de saturation, β l'exposant de saturation et $\epsilon_{plastique}$ la déformation plastique.

A l'échelle microscopique, la simulation du test de nanoindentation a permis de prédire l'épaisseur (h : 1-10 μm) et le module de l'interphase amidon-protéines (E_i : 1-7 GPa), ainsi que les paramètres élasto-plastiques des phases des composites. Le contraste entre les modules locaux des phases d'amidon et de protéines est défini par leur ratio (E_a/E_p : 0,7-1,5) et les paramètres plastiques prennent des valeurs proches.

Les résultats de ces simulations alimentent un modèle mécanique à l'échelle microstructurale (images MCBL, Fig. 6a), sous l'hypothèse d'interface imparfaite, définie comme une interphase, et plus pré-

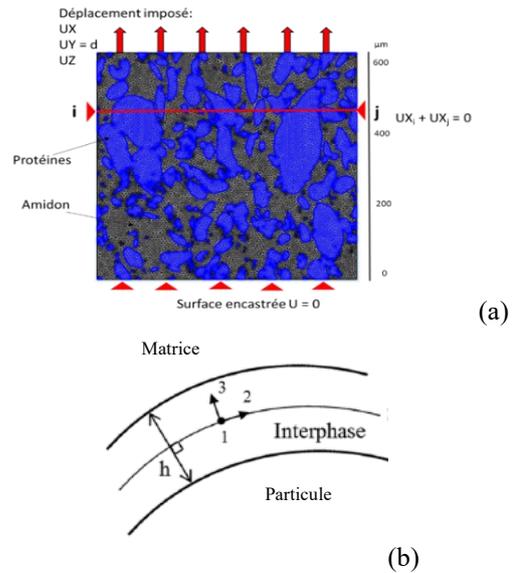


Figure 6. (a) Conditions aux limites de la simulation du test de traction sur la microstructure ($634 \times 634 \mu\text{m}^2$) et (b) r presentation schématique de l'interphase imparfaite d'épaisseur h .

cisément comme une couche mince élastique (Fig. 6b).

Cette modélisation confirme le rôle important du contraste entre les modules locaux des phases (E_a/E_p) sur le comportement mécanique des composites, ainsi que l'effet déterminant des propriétés d'interface, en raison de la localisations des contraintes à l'interface entre l'amidon et les protéines (Fig. 7).

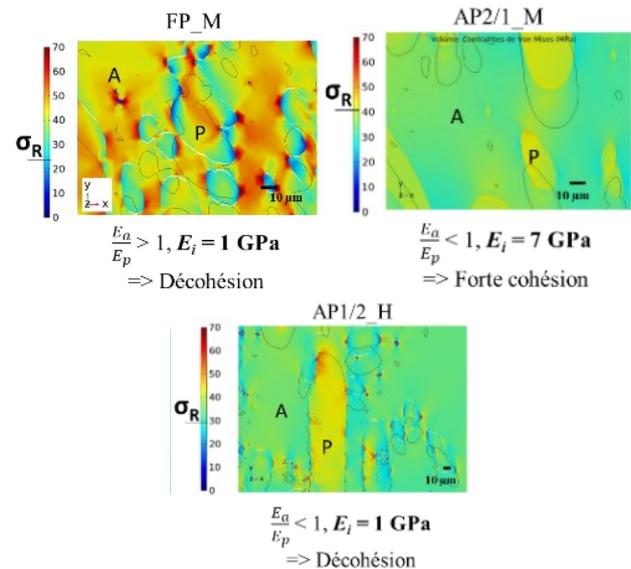


Figure 7. Distribution de la contrainte de Von Mises sur une zone ($\approx 120 \times 120 \mu\text{m}^2$) de la microstructure. Les tracés noirs correspondent au périmètre des particules protéiques à l'état initial avant la traction. L'espace blanc correspond à des vides à l'interface entre l'amidon et les protéines générés par la traction de la microstructure.

Pour une interphase de faible module élastique E_i , les valeurs de contraintes dépassent la contrainte à la rupture σ_R , ce qui signifie qu'une décohésion peut survenir à l'interface avec des dépôts potentiels de fissures.

La modélisation permet de comprendre les mécanismes de déformation des composites amyloprotéiques et ouvre des perspectives pour concevoir des morphologies de composites possédant les propriétés mécaniques souhaitées.

6. Conclusion et perspectives

Les matériaux élaborés à partir de farine de pois et de mélanges d'amidon et protéines extrudés ont des morphologies composites avec des agrégats protéiques dispersés dans une matrice d'amidon amorphe. Ces morphologies peuvent être modulées par la variation de la formulation et des paramètres du procédé (EMS , T) qui gouvernent la transformation des constituants (déstructuration de l'amidon et agrégation des protéines). Les caractéristiques morphologiques, la formulation et la diversité des propriétés intrinsèques des phases et de l'interphase conduisent à des propriétés mécaniques très variées. En raison de cette complexité, la modélisation mécanique par MEF, intégrant leur morphologie, est une approche efficace pour prédire et mieux comprendre leur comportement mécanique. Elle souligne l'effet du contraste des propriétés locales des phases et de l'interphase sur la variabilité du comportement mécanique des composites. La détermination des lois constitutives des composites denses permet d'envisager la prédiction des propriétés mécaniques des solides alvéolaires et donc l'élaboration d'aliments expansés à la texture souhaitée.

Références

- [1] Day, L., Swanson, B.G. Functionality of protein-fortified extrudates. *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, 12, 546–64 (2013).
- [2] Guessasma, S., Chaunier, L., Della Valle, G., Lourdin, D. Mechanical modelling of cereal solid foods. *Trends Food. Sci. Technol.*, 22, 142–53 (2011).
- [3] Berzin, F., Tara, A., Tighzert, L., Vergnes, B. Importance of coupling between specific energy and viscosity in the modeling of twin screw extrusion of starchy products. *Polym. Eng. Sci.*, 50, 1758–66 (2010).
- [4] Kristiawan, M., Micard, V., Maladira, P., Alchamieh, C., Maigret, J.E., Réguerre, A.L., Emin, M.A., Della Valle, G. Multi-scale structural changes of starch and proteins during pea flour extrusion. *Food Res. Int.*, 108, 203–15 (2018).
- [5] Jebalia, I., Maigret, J.E., Réguerre, A.L., Novales, B., Guessasma, S., Lourdin, D., et al. Morphology and mechanical behaviour of pea-based starch-protein composites obtained by extrusion. *Carbohydr. Polym.*, 223, 115086 (2019).
- [6] Nicolais, L., Nicodemo, L. The effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites. *Polym. Mater.*, 4, 229–43 (1974).
- [7] W. Voigt. Über die Beziehung zwischen den beiden Elasticitätskonstanten isotroper Körper. *Annal. Phys.* 38, 573–587 (1889).
- [8] Reuss A, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle. *Zeit. Angew.Mat. Mech.*, 9, 49–58 (1929).
- [9] Rjafiallah, S., Guessasma, S., Lourdin, D. Effective properties of biopolymer composites : A three-phase finite element model. *Compos. Part A*, 40, 130–6 (2009).

[Abridged English version]

Processing and mechanical behaviour of starch-protein composites

Extrusion is an efficient and versatile process for pulse-based food processing. In addition to their density and cellular structure, the texture of expanded food depends on the constitutive laws of the cell wall material, considered as a dense starch/protein composite. This work aims to study the morphology and mechanical properties of this cell wall material. Dense pea-based composites are processed by twin-screw extrusion. Their morphology is modulated by the variation of the specific mechanical energy during extrusion and formulation. They exhibit different mechanical properties, due to the difference in particle volume fraction, morphological characteristics and local mechanical properties of the phases and interphase. The experimental results are integrated in a finite element mechanical model based on composites microstructure. The model revealed a significant stress localization at starch-protein interphase.

L'importance du comportement fluide à seuil du silicone dans la fabrication additive par « *Liquid Deposition Modeling* »

C. Perrinet

Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, Ingénierie des Matériaux Polymères, UMR5223,
69622, Villeurbanne

Directeur de thèse : R. Fulchiron

Résumé : L'impression 3D de silicone représente un défi technique important pour la réalisation de prothèses ou de fantômes d'organes. Le silicone se présente à l'état liquide, ou visqueux, avant sa mise en forme, et se solidifie par réticulation chimique pour obtenir des propriétés finales de solide mou. La difficulté de l'impression 3D d'un tel matériau réside essentiellement dans la résolution du paradoxe qui lie les propriétés rhéologiques nécessaires aux silicones pour être imprimés et les propriétés mécaniques finales désirées. Plus spécifiquement, la capacité des formulations de silicone de présenter un seuil d'écoulement élevé facilite l'impression. Ce constat constitue le point de départ de l'étude des différentes formulations de silicones. Ainsi, une fois la formulation sélectionnée, en fonction des propriétés mécaniques désirées pour l'objet final, il s'est agi de conférer un comportement de fluide à seuil au silicone à l'état liquide tout en conservant, voire en améliorant, les propriétés mécaniques de l'objet final à l'état solide.

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Ce court document présente les conclusions les plus marquantes d'un projet de recherche de plus trois ans. En dehors des considérations sur la chimie des matériaux, la caractérisation de leurs propriétés ou l'étude des systèmes particuliers des suspensions et émulsions, l'auteur s'efforce ici de montrer l'importance du comportement de fluide à seuil du matériau lors de sa mise en forme par fabrication additive selon le procédé de *Liquid Deposition Modeling*. Nous proposons de débiter par une rapide présentation du procédé et du comportement rhéologique. Ensuite, nous montrerons comment la rhéologie du matériau influe sur la réussite de la mise en forme. Enfin, trois exemples viendront éprouver ces considérations théoriques dans des applications concrètes.

Le *Liquid Deposition Modeling* (LDM) est un système de fabrication additive dérivée du *Fused Deposition Modeling* (FDM)[1]. La tête d'impression, initialement composée d'une buse chauffante et d'un système de conduite de bobine montés sur des rails de déplacement, est remplacée par une seringue et un pousse-seringue sous pression pneumatique, montés sur les mêmes rails de déplacement. Plus prosaïquement, cela peut être décrit comme un petit système d'extrusion dont la position est guidée par ordinateur, comme montré en Figure 1. L'efficacité de la technique d'impression 3D ne résulte plus du

changement de comportement du matériau autour de la température de fusion mais seulement de la capacité du matériau à adapter son comportement rhéologique à la contrainte qui lui est appliquée.

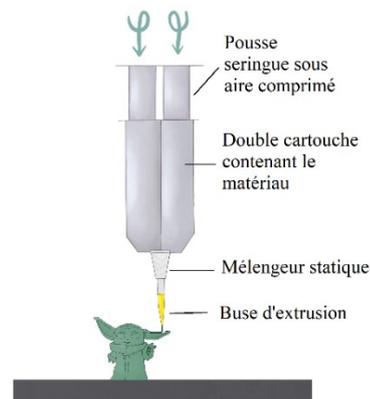


Figure 8. Schéma du procédé *Liquid Deposition Modeling* (LDM)

Le comportement fluide à seuil a fait l'objet de nombreuses études [2-4]. Ils sont décrits ici comme des fluides hétérogènes, c'est-à-dire comportant au moins deux phases séparées (polymères chargés, émulsions, mousses, suspensions...), une considérée comme la matrice et l'autre comme l'inclusion. La structuration en réseau de l'inclusion dans la matrice entraîne l'apparition d'un comportement élastique sur une petite plage de contrainte appliquée. La limite supérieure de cette élasticité est définie comme la

contrainte seuil σ_{yield} . Pour des contraintes appliquées supérieures à cette limite, le matériau se comporte comme un fluide [5]. Ici seront étudiées les considérations sur les catégorisations des fluides à seuil [6, 7] et sur la méthode de leur caractérisation [8]. Selon Coussot, les fluides à seuil peuvent être classés en deux catégories. Premièrement, les fluides à seuil thixotropes, dont les comportements rhéologiques dépendent également du temps. L'histoire du matériau doit être prise en compte. Secondement, les fluides à seuil simples, dont les comportements rhéologiques ne dépendent pas du temps [3].

2. Fluide à seuil et LDM : le principe

Pour être adapté au procédé LDM, le matériau utilisé doit être à la fois suffisamment fluide pour pouvoir être extrudé et suffisamment élastique pour conserver une forme donnée une fois sur le plateau d'impression. Les fluides à seuil sont donc les matériaux idéaux pour ce procédé. Dans la seringue, pendant l'extrusion, le matériau est soumis à une forte pression, qui prend la forme d'un gradient de cisaillement des bords de la seringue vers le centre. Si la pression est suffisamment forte, le matériau subit une contrainte de cisaillement (σ_{app}) supérieure à la contrainte seuil et se fluidifie, permettant son extrusion. Une fois sortie de la seringue, $\sigma_{app} < \sigma_{yield}$, le matériau est au repos et se comporte donc comme un solide élastique, il est donc en capacité de conserver sa forme. Cette forme doit être maintenue malgré la pression croissante exercée sur la première couche imprimée par le poids des couches successives.

Ici, l'on peut déduire que la qualité de l'impression sera directement liée à la qualité du fluide à seuil obtenu. Plus la contrainte seuil est élevée, plus la première couche pourra supporter le poids du reste de l'objet. De même, la capacité d'imprimer des parties d'objet en surplomb, c'est-à-dire d'imprimer une couche ne reposant que partiellement sur la précédente, est directement liée à la qualité de la contrainte seuil.

Il est à noter que le temps de reconstitution de la microstructure du matériau après un fort cisaillement, ici après l'extrusion, peut ne pas être instantanée si nous avons affaire à un fluide à seuil thixotrope. Ces considérations, importantes, ne sont pas étudiées ici.

3. Applications

Les matériaux utilisés ici sont des silicones polydiméthylsiloxanes (PDMS), qui sont des élastomères largement utilisés pour fabriquer des objets à usage médicaux en raison de leur biocompatibilité et de leurs propriétés mécaniques.

Les mesures de contraintes seuils présentées ici sont effectuées avec un rhéomètre à déformation imposée Ares G2 de TA Instruments. La géométrie utilisée est un cône-plan de 25 mm de diamètre et d'angle 0,1002 rad. La procédure utilisée est un « *stress-growth* » de 60 s avec une vitesse de déformation de 0,1 s⁻¹. La valeur de contrainte seuil extraite correspond au maximum de contrainte atteint.

3.1 Emulsion eau/huile

Certains PDMS se trouvent sous forme d'huile avant réticulation. Pour les RTV 2 (*Room Temperature Vulcanization*), la réticulation du PDMS se fait lors du mélange 50/50 de deux huiles newtoniennes aux viscosités similaires. Après réticulation, le PDMS se comporte comme un élastomère. Ici, une formulation de RTV 2 est associée à un liquide hydrophile relativement visqueux pour former une émulsion. Les émulsions, en tant que matériaux visqueux hétérogènes, sont bien connues pour présenter un comportement de fluide à seuil. En mesurant l'évolution de la contrainte seuil en fonction de la quantité volumique de glycérol dans les huiles RTV2, on observe une montée significative jusqu'à 90 Pa de la contrainte seuil pour un mélange 50 vol% PDMS/64 vol% glycérol. Cette valeur permet d'imprimer un objet de difficulté intermédiaire comme vu Figure 2b.

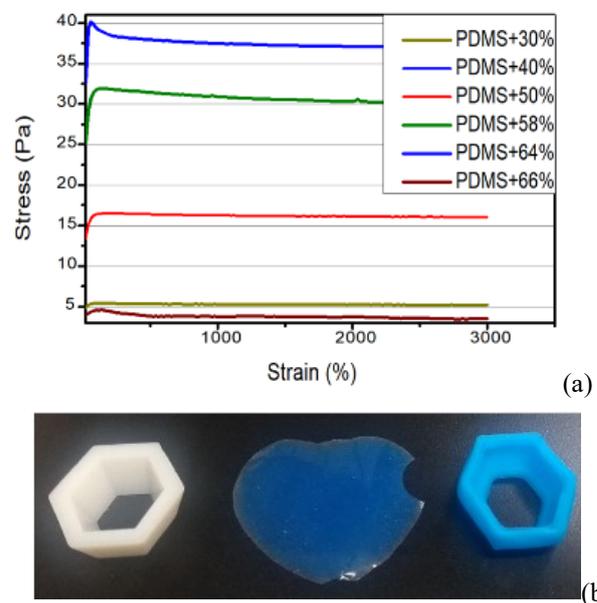


Figure 9. Emulsion PDMS/glycérol. (a) : résultats de « *stress growth* », évolution de la contrainte seuil avec la concentration volumique de glycérol dans le PDMS. (b) : résultats d'impression, l'objet à gauche est le témoin, au centre le PDMS non modifié et à droite le PDMS associé à 64 vol% de glycérol.

La descente subite de la contrainte seuil à 52 vol% de glycérol correspond à l'inversion de phase. Une fois la réticulation finie, l'objet présentera des propriétés

mécaniques dépendantes de la présence ou de l'absence du liquide hydrophile qui peut être enlevé par solvatisation.

3.2 Suspension d'hydrogel physique dans le PDMS.

Dans l'objectif d'imprimer la même formulation PDMS qu'au paragraphe 3.1, les huiles non réticulées sont cette fois associées à des inclusions micrométriques de gel d'agar. Le matériau ainsi obtenu est une suspension. Les suspensions sont des objets bien connus d'études rhéologiques et montrent, à partir de la concentration de première percolation des inclusions, un comportement de fluide à seuil.

Sur la Figure 3, la mesure de l'évolution de la contrainte seuil montre un maximum de 240 Pa pour une formulation chargée à 64 vol% de gel d'agar, ce qui permet l'impression d'objets plus grands, donc plus complexes, qu'au paragraphe 3.1. Les propriétés mécaniques finales de l'objet une fois réticulé dépendent elles aussi de la quantité d'agar utilisée et de l'éventuelle solvatisation qui peut s'ensuivre.

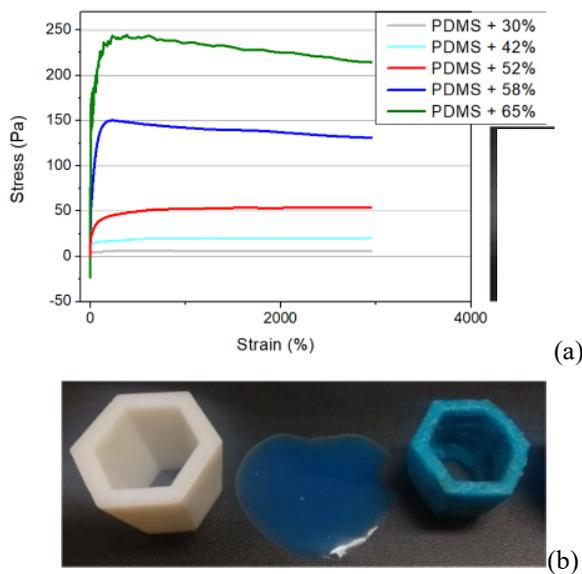


Figure 10. Suspension PDMS/gel d'agar. (a) : résultats de « stress growth », évolution de la contrainte seuil avec la concentration volumique de gel d'agar dans le PDMS. (b) : résultats d'impression, l'objet à gauche est le témoin, au centre le PDMS non modifié et à droite le PDMS associé à 65 vol% de gel d'agar.

Il est bien montré ici que la qualité de l'impression par LDM dépend de la valeur de contrainte seuil. De plus, il est montré que ce qui importe c'est d'obtenir un matériau fluide à seuil, peu importe la méthode : émulsion, suspensions...

3.3 PDMS chargé en silice

Un dernier exemple d'efficacité de l'exacerbation du comportement de fluide à seuil dans le matériau mis

en forme par LDM est ici abordé. Il s'agit de formulation largement répandue de PDMS de haute viscosité associé à des charges de silice. Bien que pouvant être considérés comme des suspensions, les polymères chargés ont des comportements rhéologiques particuliers dus au fait que le fluide suspendant est lui-même non-newtonien.

Ici, une formulation de PDMS chargé de 40 w% de micro-silice (au-dessus du seuil de percolation) est modifiée par l'ajout d'additifs polyéthers qui viennent renforcer la qualité du réseau de silice dans le PDMS. Les polyéthers utilisées ici sont le PEG 1500 et le PEG 400. La Figure 4 montre que le réseau renforcé confère à la formulation de PDMS/silice/polyéther une contrainte seuil plus élevée que dans la formulation PDMS/silice. La qualité du renfort varie en fonction du type de polyéther et de la quantité utilisée dans la formulation. Ces variations provoquent des différences dans la qualité de l'impression comme montré sur la Figure 4.

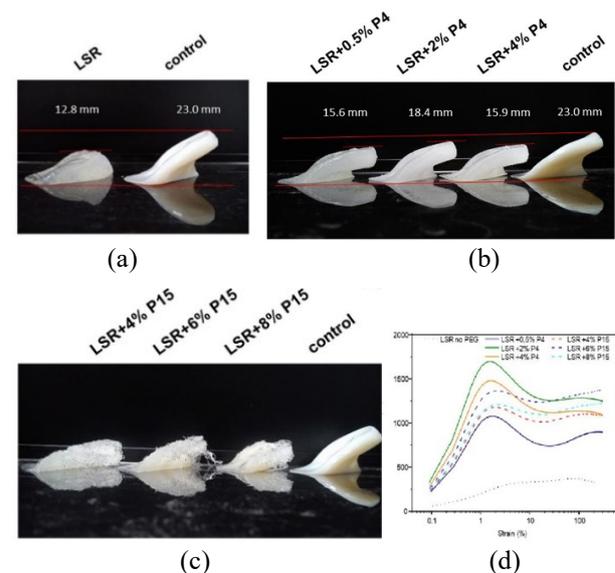


Figure 11. (a) : témoin versus l'impression de la formulation PDMS/silice sans polyéther. (b) : impression de formulations de PDMS/silice/PEG400. (c) : impression de PDMS/silice/PEG1500. (d) : mesures de « stress-growth » sur les formulations de PDMS/silice/polyéther.

4. Conclusion

Au travers de trois exemples concrets, ce court résumé montre l'importance de maîtriser le comportement fluide à seuil d'un matériau visant à être mis en forme par « Liquid Deposition Modeling ». Plus généralement, l'élargissement de la gamme des matériaux compatible avec la fabrication additive implique nécessairement par l'étude et la maîtrise des comportements rhéologiques des matériaux.

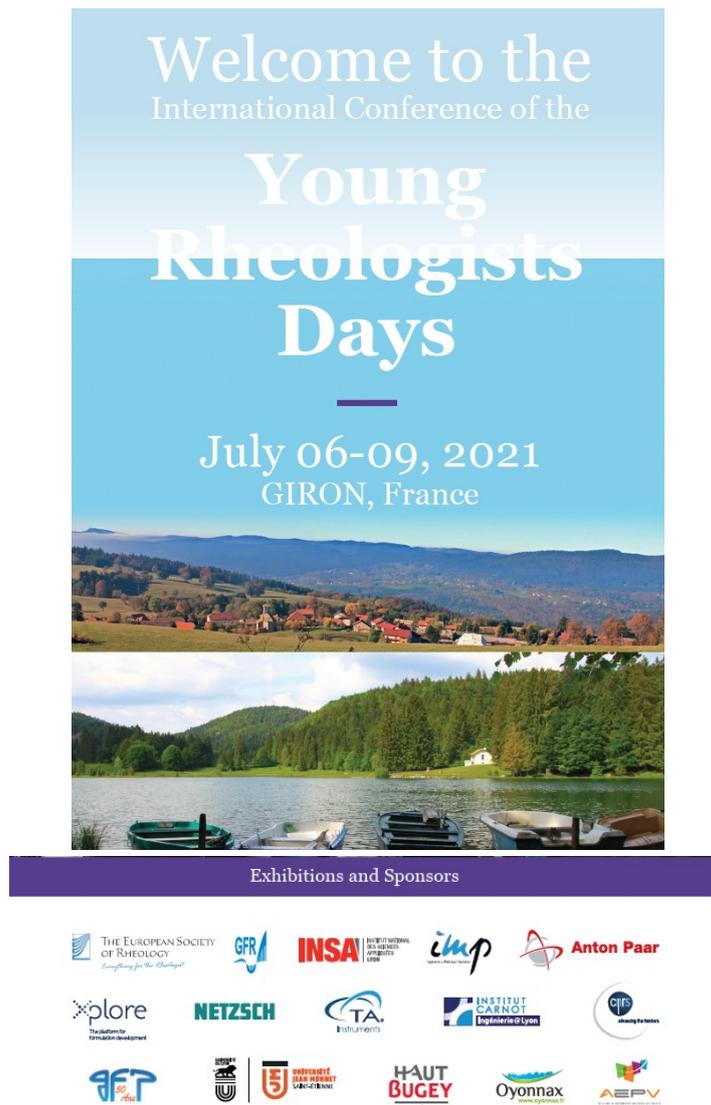
Références

- [1] K.V. Wong, A. Hernandez, A review of additive manufacturing, *ISRN Mech. Eng.*, (2012).
- [2] D. Bonn, M.M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, S. Manneville, Yield stress materials in soft condensed matter, *Rev. Mod. Phys.*, 89 (2017).
- [3] P. Coussot, Suspensions, in: *Rheophysics: Matter in all its States*, Springer (2014).
- [4] A.Z. Nelson, K.S. Schweizer, B.M. Rauzan, R.G. Nuzzo, J. Vermant, R.H. Ewoldt, Designing and transforming yield-stress fluids, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 23 (2019).
- [5] E.C. Bingham, *Fluidity and Plasticity*, McGraw-Hill, 1922.
- [6] P. Moller, A. Fall, V. Chikkadi, D. Derks, D. Bonn, An attempt to categorize yield stress fluid behaviour, *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367 (2009).
- [7] P. Coussot, Q.D. Nguyen, H.T. Huynh, D. Bonn, Viscosity bifurcation in thixotropic yielding fluids, *J. Rheol.*, 46 (2002).
- [8] M. Dinkgreve, J. Paredes, M.M. Denn, D. Bonn, On different ways of measuring “the” yield stress, *J. Non-Newton. Fluid Mech.*, 238 (2016).

[Abridged English version]

Silicone 3D printing was a rising challenge in the crafting of prosthesis or other medical devices. The silicone is at the liquid viscous state before its processing. Then, it is chemically cured and gets the mechanical properties of a soft solid. The difficulty in silicone 3D printing lies in the paradox between its rheological properties and its final mechanical properties after curing. More specifically, the ability of a silicone formulation to get a yield stress behavior is connected to its ability to be 3D printed. This observation, developed in this document, is the starting point of the study of each silicone formulations. Therefore, once the formulation is selected, regarding its solid mechanical properties, the challenge is to enhance the yield stress without modifying those mechanical properties or, even, enhancing them. With this in mind, a first approach deals with the printing of human larynx prosthesis from a formulation of silicone filled with silica and the modification of its rheological behavior with polyether additives.

Young Rheologist Days 2021



Les Journées internationales des Jeunes Rhéologues (Young Rheologists Days), initialement prévues en juin 2020 ont été reportées à juillet 2021 en raison de la situation pandémique liée à la Covid-19. Pour la première fois, il a été décidé de donner une dimension plus internationale à cette réunion, grâce au soutien de la Société Européenne de Rhéologie (ESR), avec pour objectif d'établir un forum de discussion pour la communauté d'ingénieurs et de scientifiques dans le domaine de la rhéologie. La conférence YRD a permis de présenter 60 exposés de doctorants, post-doctorants et ingénieurs, venant de France, d'Italie, de Pologne, d'Israël, du Portugal, de Grèce, de Russie, et même de Colombie et du Canada. De plus, cinq conférences plénières et six *keynote* lectures ont été présentées par d'éminents chercheurs du monde universitaire et industriel. En outre, un programme social varié a accompagné la conférence: randonnée, jacuzzi privé, visites du lac Genin, fromagerie, plate-forme de rhéologie de l'INSA-Oyonnax...

Khalid LAMNAWAR, Responsable de l'organisation des YRD 2021

Programme des YRD 2021

Conférences plénières

Stability of thin liquid films

J. Vermant, E. Chatzigiannakis, A. Alicke, D. Renggli, N. Jaansson
ETH Zürich, Switzerland

Rheology as a critical enabler of polymer processing: extensional-driven mixing in extrusion and multi-layered tubes, pipes and bottles

J. Maia
Case Western Reserve University, Cleveland, United States

Morphological transitions of flexible fibers in viscous flows

A. Lindner
PMMH, UMR CNRS 7636, Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - Paris VI, Université Paris VII - Paris Diderot, ESPCI ParisTech, France

Rheophysics of soft matter

D.C D. Roux
Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, Laboratoire Rhéologie et Procédés, Grenoble, France

A few examples of viscoplastic ow instabilities: experiments, theory and numerical simulations

R. Valette
MINES-ParisTech, PSL Reseach University, Sophia-Antipolis, France

Keynote lectures

Critical role of interfacial diffusion and diffuse interphases in multi-micro-/nanolayered polymer films: A combined rheological and dielectric study

B. Lu¹, K. Lamnawar², A. Maazouz²
¹Zhengzhou University, Zhengzhou, China
²INSA-Lyon, UMR CNRS 5223, IMP, Villeurbanne, France

Rheological hysteresis in soft glassy materials

T. Divoux
Laboratoire de Physique, ENS Lyon, UMR CNRS5672, Université Claude Bernard, Lyon, France

Rotational and capillary rheometers complementarity

F. Fraisse
NETZSCH GmbH, Dardilly, France

Rheology and sustainable development

G. Della-Valle¹, I. Souchon²
IINRAE, Nantes, France, 2INRAE, Avignon, France

Systemic rheology: Couette and Poiseuille analogies

P. Marchal
LRGP - UMR CNRS 7274 - Université de Lorraine, Nancy, France

Investigation of the rheological properties of methylcellulose in pharmaceutical products

C. Reichart¹, **D. Duval**²
1Anton Paar GmbH, Graz, Autriche, 2Anton Paar France, Les Ulis, France

Interfacial engineering in complex multiphase systems

H. Zhang
Fujian Normal University, Fuzhou, China

Présentations orales

Impact de la rhéologie volumique d'un gel faible de kappa-carraghénane sur l'interface huile-eau.

A. Jaber¹, L. Benyahia², P. Marchal¹, T. Roques-Carmes¹, T. Hamieh³

¹LRGP, UMR7274, Université de Lorraine - ENSIC, Nancy, France

²IMMM, UMR6283, Le Mans Université, Le Mans, France

³Laboratoire MCEMA, Beyrouth, Liban

Non-linear rheology characteristics of the gel point: large amplitude oscillatory shear behavior of chemically and physically crosslinked hydrogels

D. Kogan, M. Gottlieb

Ben-Gurion University of the Negev, Beer-Sheva, Israël

Structure-rheology-properties relationships of biocomposites suspensions based on poly(lactic acid) and bioactive glass fillers

X. Lacambra^{1,2}, N. Dergham², J.M. Chenal¹, A. Maazouz², K. Lamnawar²

¹MATEIS, UMR CNRS 5510, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Villeurbanne, France

²IMP, UMR CNRS 5223, INSA Lyon, Villeurbanne, France

Miscibility, rheological and thermo-mechanical properties of compatible biopolymer blends: influence of process parameters and natural surfactants

A. D'Anna, R. Arrigo, A. Frache

Dipartimento di Scienza Applicata e Tecnologia, Politecnico di Torino, Alessandria, Italie

Detection of damage localization in polymer networks by space-resolved multi-speckle diffusing wave spectroscopy (MSDWS)

J. Ju, T. Narita, C. Creton

SIMM, ESPCI ParisTech, Sorbonne Université, Paris, France

Multi-micro/nanolayer films based on polyolefins: New approaches from eco-design to recycling

E. Masghouni¹, G. Cabrera¹, I. Touil², A. Maazouz¹, K. Lamnawar³

¹IMP, UMR CNRS 5223, INSA-Lyon, Villeurbanne, France

²Université de Lyon, UMR CNRS 5223, IMP-INSALSAVALOR, Villeurbanne, France

³INSA-Lyon, UMR CNRS 5223, Villeurbanne, France

Injectability of thermosensitive chitosan hydrogels in terms of capillary rheometry

R. Anna, P. Owczarż

Department of Chemical Engineering, Lodz University of Technology, Lodz, Pologne

Studies on rheology of wood polymer composites

K. Buziak

Warsaw University of Technology, Warsaw, Pologne

Rheology and process modeling for polymeric materials with yield stress and wall slipping

A. Lewandowski

Warsaw University of Technology, Warsaw, Pologne

New Poloxamer 407 / PEG self-healing suspended hydrogel for 3D printing fluid materials

A. Colly, E.J. Courtial, C. Marquette

ICBMS, UMR CNRS 5246, Université de Lyon, INSA Lyon, CPE Lyon, Villeurbanne, France

How to predict cell viability in bioprinting

L. Lemarié, E.J. Courtial, E. Petiot

ICBMS, UMR CNRS 5246, Université de Lyon, INSA Lyon, CPE Lyon, Villeurbanne, France

The role of solvent on the rheology and the supramolecular self-assembly of N-alkyldiamide organogels

L. Khacef, G. Ovarlez, Y. Medina-Gonzalez

LOF, UMR CNRS 5258, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, Rhodia, Pessac, France

From microstructure to rheology of soft dense suspensions

N. Cuny, R. Mari, E. Bertin

LIPHY, Université Grenoble Alpes, Saint Martin d'Hères, France

Percolation theory applied to Pickering emulsions: Rheological behavior from dilute to concentrated domain
S.F. Velandia Rodriguez¹, V. Sadtler¹, P. Marchal¹, C. Lemaître¹, D. Bonn², T. Roques-Carmes¹

¹LRGP, UMR CNRS 7274, Université de Lorraine - ENSIC, Nancy, France

²Van der Waals-Zeeman Instituut - Institute of Physics (IOP), University of Amsterdam, Pays-Bas

3D real-time and in situ characterisation of the forming of ice-templated nanocellulose-based foams using ultrafast X-ray synchrotron microtomography

F. Martoia¹, Y. Lakroune¹, L. Orgéas², E. Boller³, T.A. Ghafour¹, P.J. Dumont¹

¹LaMCoS, UMR CNRS 5259, Université de Lyon, INSA Lyon, Lyon, France

²3SR Lab, UMR CNRS 5521, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

³European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble, France

Inuence of ultrasonication process parameters on the rheological behavior of cellulose nanocrystal dispersions

M. Girard, F. Bertrand, J.R. Tavares¹, M.C. Heuzey

CREPEC, Chemical Engineering Department, Polytechnique Montreal, Canada

Relation between inter-particle force profiles, particle friction, and rheology in dense suspensions: an experimental proof using AFM.

A.V. Nguyen-Le, A. Colin

MIE, ESPCI Paris, Chimie Biologie Innovation (CBI), Université PSL, Paris, France

Constraining the origin of fore-aft asymmetrical shape of bubbles rising in viscoplastic fluids

M. Zare¹, A. Pourzahedi², I. Frigaard^{1,2}

¹Mathematics Department, University of British Columbia, Vancouver, Canada

²Department of Mechanical Engineering, University of British Columbia, Vancouver, Canada

The inuence of starch microparticles concentration on nonlinear rheological properties of Pickering emulsions

K. Kijowska, A. Ptaszek, P. Ptaszek, J. Kruk, M. Nowak

University of Agriculture, Krakow, Pologne

Transfer ratio for viscoelastic solutions

H. Pingulkar¹, J. Peixinho², O. Crumeyrolle¹

¹Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, Université Le Havre Normandie, Le Havre, France

²PIMM, UMR CNRS 8006, Arts et Métiers ParisTech, Paris, France

Spreading and impregnation of drops of emulsions with banana leaves for phytosanitary applications

A. Alayan¹, C. Ligoure¹, J.L. Bantignies¹, A. Normand², A. Pugeaux²

¹Laboratoire Charles Coulomb, UMR CNRS 5221, Université de Montpellier, Montpellier, France

²Compagnie Fruitière, Marseille, France

ATR-FTIR, a potential tool to evaluate apple puree rheology and structure

W. Lan¹, A. Leca¹, B. Jaillais², C. Renard¹, S. Bureau¹

¹Sécurité et Qualité des Produits d'Origine Végétale, INRAE, UMR 408, Université d'Avignon, Avignon, France

²Ecole Nationale Vétérinaire, Agroalimentaire et de l'Alimentation Nantes-Atlantique (ONIRIS), Nantes, France

Coalescence in complex physicochemical systems

L. M. Torres Almeida, I. Henaut, C. Dalmazzone

IFPEN, Direction Physico-chimie et Mécanique appliquées, Rueil-Malmaison, France

A novel measuring setup for characterizing the interfacial rheology of molten polymer systems: effect of molecular weight and temperature on the interfacial properties

Y. El Omari, M. Yousfi, J. Duchet-Rumeau, A. Maazouz

IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, INSA Lyon, Villeurbanne, France

Puncture mechanics of ultra-soft hydrogels at elasto-capillary length scale

Y. Wei, C. Creton, T. Narita

SIMM, ESPCI, Paris, France

Analysis and modelling of extrusion foaming behaviour of low-density polyethylene using isobutane and CO₂

C. Sandino¹, S.A.E. Boyer¹, E. Peuvrel-Disdier¹, P. Laure¹, G. Hibert², Y. Trolez²

¹CEMEF, MINES ParisTech, UMR CNRS 7635, Université PSL, Sophia-Antipolis, France

²Total Research and Technology Feluy, Feluy, Belgique

Numerical simulation of the behavior of thermoplastic polymers during the extrusion and forming process

F. Rabhi^{1,2}, T. Barrière¹, T. Cousin²

¹Université Bourgogne Franche-Comté, Femto-ST Institute, CNRS/UFC/ENSMM/UTBM, Besançon, France

²Delfingen FR, Anteuil, France

Rheology of hyper-concentrated nanocellulose gels during lubricated compression

S. Gupta^{1,2}, F. Martoia¹, L. Orgéas², P.J. Dumont¹

¹LaMCoS, UMR CNRS 5259, Université de Lyon, INSA Lyon, Lyon, France

²3SR Lab, UMR CNRS 5521, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

Rheological criteria to predict polymer foamability using ScCO₂

B. Rainglet¹, K. Delage², V. Bounor-Legare², Y. Chalamet¹, P. Cassagnau²

¹IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, France

²IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne Cedex, France

Structure, shear and elongation rheology of multi-micro-nanolayers polymers based on polyethylene with varying macromolecular architectures

I. Touil, K. Lamnawar, A. Maazouz

Université de Lyon, UMR CNRS 5223, IMP-INSA-INSVALOR, Villeurbanne, France

Flow of heterogeneous viscoelastic fluids in porous media

L. Esteban^{1,2}, M. Delion², M. Robert De Saint Vincent¹, H. Bodiguel², C. De Loubens², L. Morocho²

¹Rheonova, Saint Martin d'Hères, France

²LRP, UMR CNRS 5520, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France

Rheological and morphological investigation of poly(lactic acid)/polyamide 11 biosourced multiphase systems from blends to multi-micro-nanolayers polymers.

N. Jaouadi, K. Lamnawar, A. Maazouz

Université de Lyon, UMR CNRS 5223, IMP-INSA, Villeurbanne, France

Data-driven modelling of polyethylene recycling under high temperature extrusion

F. Castéran¹, K. Delage¹, P. Cassagnau¹, N. Hascoët², V. Champany², F. Chinesta³

¹IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

²PIMM, Conservatoire National des Arts et Métiers, Paris, France

³Institut de Calcul Intensif, Ecole Centrale de Nantes, Nantes, France

The influence of stearic acid on rheological characteristics of highly loaded polypropylene-based compounds

A. Patti¹, D. Acierno², H. Lecocq³, A. Serghei³, P. Cassagnau³

¹Department of Civil Engineering and Architecture, University of Catania, Catania, Italie

²Nuove Tecnologie per le Attività Produttive Scarl, Naples, Italie

³IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

Rheological characterization of injectable hydrogel based on bioceramic microspheres/Pluronic (F127+F68)/water system for bone repair

H. Carrélo¹, S. Soares², M. Lopes², J.P. Borges¹, M.T. Cidade¹

¹Centro de Investigação em Materiais, Universidade NOVA de Lisboa, Caparica, Portugal

²REQUIMTE-LAQV - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal

Advantages of systemic rheology to measure the rheological behaviour of an evolving system: How to deal with the kinetic instability of a Pickering emulsion ?

D. Ramos, V. Sadtler, P. Marchal, C. Lemaître, T. Roques-Carmes

LRGP, UMR CNRS 7274, Université de Lorraine, ENSIC, Nancy, France

Recycling opaque and colored PET bottles into fibers by spunbond process

F. Odet¹, P. Cassagnau¹, N. Ylla¹, L. Brinkert²

¹IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

²Freudenberg Performance Materials, Colmar, France

Rheological behavior of nanofluids: influence of silica nanoparticles in xanthan gum solutions

D.L. Buitrago Rincon¹, V. Sadtler¹, R.A. Mercado Ojeda², P. Marchal¹, T. Roques-Carmes¹, J.A. Pedraza Avella², C. Lemaître¹

¹LRGP, UMR CNRS 7274, Université de Lorraine, ENSIC, Nancy, France

²Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombie

Rheology of non-Brownian dense suspensions: an optimised implementation of the fictitious domain method in Openfoam

M. Orsi¹, L. Lobry¹, S. Gallier², F. Peters¹

¹Université Côte d'Azur, Institut de Physique de Nice, Nice, France

²Ariane Group, Vert-le-Petit, France

Rheological behavior of concentrated phosphate slurry

S. Maazioui^{1,2,3}, A. Maazouz⁴, F. Benkhaldoun³, D. Ouazar²

¹Mohammed VI Polytechnic University, Ben Guerir, Maroc

²Université Mohammed V, Rabat, Maroc

³Laboratoire Analyse, Géométrie et Applications, Université Paris 13, Institut Galilée, Villetaneuse, France

⁴IMP- Site INSA Lyon, UMR CNRS 5223, Villeurbanne Cedex, France

Rheology, dynamics and morphological investigations of PLA, PHBV and their blends: A suitable tools to probe miscibility and thermal stability

H. Qiao, A. Maazouz, K. Lamnawar

IMP- Site INSA Lyon, UMR CNRS 5223, Villeurbanne Cedex, France

Relaxation mechanisms at long times of crosslinked EPDM: Influence of the chemistry and nanofillers

C. Le Hel¹, V. Bounor-Legaré¹, P. Cassagnau¹, C. Chevalier², A. Lucas²

¹IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France

²Centre de recherche Hutchinson, Chalette-sur-Loing, France

Extensional rheological behaviour of polyolefin based nanocomposites exhibiting yield stress

N. Velu, J.C. Majesté

IMP - Site Université Jean Monnet, UMR CNRS 5223, Saint-Etienne, France

Preliminary rheological study of highly loaded composites by magneto-caloric powder for additive manufacturing applications

D. N'dri

Département de Mécanique Appliquée, Université de Franche Comté, Besançon, France

Investigating asphalt modified with polyurethane: morphology and rheology relationships

R. Gallu^{1,2}, F. Méchin¹, J.F. Gerard¹, F. Dalmás²

¹IMP- Site INSA Lyon, UMR CNRS 5223, Villeurbanne Cedex, France

²MATEIS, UMR CNRS 5510, INSA - Lyon, Villeurbanne Cedex, France

Synthesis and rheological investigation of aqueous dispersions of graphene oxide

Y. Lei, I. Boucenna, V. Thévenet, A. Ponton

Matière et Systèmes Complexes, Université de Paris, UMR CNRS 7057, Paris, France

Effect of geometry on measured rheological properties of zeolite-based pastes

K. Guerrero¹, J.C. Vargas Sáenz¹, N. Willenbacher²

¹Universidad Nacional de Colombia, Bogota, Colombie

²Karlsruher Instituts für Technologie, Karlsruhe, Allemagne

Rheological behavior of hydrothermal conversion products from micro-algae: bio-bitumen mimicking road binders

A. Rolland¹, A. Sarda¹, G. Colomines¹, E. Leroy¹, E. Chailleux²

¹Laboratoire de Génie des Procédés - Environnement – Agroalimentaire, Nantes, France

²Granulats et Procédés d'Elaboration des Matériaux, IFSTAR, Bouguenais, France

Transient and steady shear flow of marginally entangled ring polymer melts through non-equilibrium molecular dynamics simulations

D. Tsalikis^{1,2}, V. Mavrantzas^{1,2,3}

¹Department of Chemical Engineering, University of Patras, Patras, Grèce

²Institute of Chemical Engineering Sciences, Patras, Grèce

³Particle Technology Laboratory, ETH Zürich, Suisse

Elasticity and plasticity of highly concentrated suspensions in shearing and squeezing

A. Mitiukov, A. Malkin, V. Kulichikhin

A.V.Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Moscou, Russie

Spreading of fluids with blade coating, model and experiment

M. Krapez¹, J.B. Boitte², C. Kusina², D. Le Verge², O. Aubrun², H. Kellay³, J.F. Joanny⁴, A. Colin¹

¹*Matériaux Innovant pour l'Energie, UMR CNRS 8231, ESPCI Paris, Université PSL, Paris*

²*L'Oréal Recherche et Innovation, Chevilly-Larue, France*

³*Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine, UMR CNRS5798, Université de Bordeaux, Talence, France*

⁴*Collège de France, Paris, France*

Start-up shear experiments investigating the non-linear shear rheology of model glutens at different glutenin to gliadin ratios

A. Louhichi¹, M.H. Morel², L. Ramos¹, A. Banc¹

¹*Laboratoire Charles Coulomb, UMR CNRS 5221, Université de Montpellier, Montpellier, France*

²*Ingénierie des Agro-polymères et Technologies Emergentes (UMR IATE), INRAe, Montpellier, France*

Following the evolution of carbon nanotubes network under strain in polymer nanocomposites using simultaneous electrical and rheological measurements.

A. Collet¹, Ol. Lhost², A. Serghei¹, P. Cassagnau¹, R. Fulchiron¹

¹*IMP, UMR CNRS 5223, Université Claude Bernard Lyon 1, Villeurbanne, France*

²*Total Research and Technology Feluy, Feluy, Belgique*

Rheological characterization of bronchial mucus: the role of heterogeneity

M. Delion¹, L. Esteban^{1,2}, W. Chevremont¹, C. De Loubens¹, M. Robert De Saint Vincent², H. Bodiguel¹

¹*LRP, UMR CNRS 5520, Université Joseph Fourier - Grenoble 1, Université Grenoble Alpes, Grenoble, France*

²*Rheonova, Saint Martin d'Hères, France*

Présentations par affiches

Recycling of waste multilayer blown fillms towards the improving of their end-use values: Structure, rheology, tribology and morphological investigations

G. Cabrera, A. Maazouz, K. Lamnawar

IMP- Site INSA Lyon, UMR CNRS 5223, Villeurbanne Cedex, France

The inuence of sugar addition on rheological properties of black currant pectin gels.

M. Pancerz, P. Ptaszek, A. Ptaszek

University of Agriculture, Krakow, Pologne

Non-linear rheological properties of fresh food foams based on ovoalbumin and selected polysaccharides

M. Nowak

University of Agriculture, Krakow, Pologne

Elaboration, propriétés mécaniques et de gonflement d'hydrogels composites d'alginate réticulés ioniquement contenant des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées

A. Varela Feijoo, G. Assilbekova, A. Ponton

Université de Paris, CNRS, Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, MSC, Paris

Reçu le 18 septembre 2021 - Version finale acceptée le 6 octobre 2021

Résumé : Cette étude décrit la synthèse et la fonctionnalisation de surface par adsorption d'ions citrate de nanoparticules de maghémite (NPM) et leur incorporation dans des hydrogels d'alginate. Nous avons utilisé la réticulation ionique de l'alginate de sodium par des cations divalents (Ca^{2+}) libérés par le carbonate de calcium pour contrôler la gélification. La spectroscopie mécanique résolue en temps de la transition sol-gel des composites a montré que la cinétique de gélification était ralentie par la présence de NPM, probablement en raison de la diminution du Ca^{2+} disponible pour se lier aux chaînes d'alginate avec des interactions électrostatiques attractives entre les ions citrate libres non adsorbés sur les NPM et le Ca^{2+} . Les résultats viscoélastiques, de compression uniaxiale et de gonflement des composites totalement gélifiés ont démontré que les NPM amélioreraient la capacité de gonflement en modulant les propriétés mécaniques, sans effet notable du champ magnétique dans les conditions expérimentales étudiées.

Mots-clé : hydrogel, nanoparticules, composite, magnétorhéologie, gonflement

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Les hydrogels sont des réseaux de polymères tridimensionnels (3D), insolubles et réticulés, capables de retenir une grande quantité d'eau dans leur état gonflé [1]. Ces propriétés à la fois de type liquide et solide permettent d'obtenir différents comportements de relaxation intéressants, qui ne sont observés ni dans un solide, ni dans un liquide pur. La capacité des hydrogels à absorber l'eau provient des groupes fonctionnels hydrophiles attachés au squelette du polymère, tandis que leur résistance à la dissolution provient des réticulations entre les chaînes de polymère. L'eau à l'intérieur de l'hydrogel permet la libre diffusion de certaines molécules de soluté, tandis que le polymère sert de matrice pour retenir l'eau [2].

Les hydrogels possèdent différentes propriétés, telles que la capacité d'absorption et de gonflement, la stabilité/dégradabilité, la bioactivité, la perméabilité, les propriétés mécaniques, optiques et de surface, qui en font des matériaux prometteurs pour diverses applications. En effet, les hydrogels sont largement appliqués pour la formulation d'additifs alimentaires, de produits pharmaceutiques, d'implants biomédi-

caux, d'ingénierie tissulaire et de médecine régénérative, de diagnostics, d'encapsulation de cellules, de séparation de biomolécules ou de cellules et de dispositifs microélectromécaniques biomédicaux [1]. Les hydrogels peuvent aussi répondre à différents types de stimuli, notamment thermiques, pH, lumineux et chimiques [3].

Cependant, ils présentent une faible résistance mécanique et une nature fragile, ce qui limite leurs applications [4]. L'ajout de nanocharges pour élaborer des matériaux composites permet de moduler leurs propriétés mécaniques, en particulier selon la nature des interactions entre les nanocharges et les chaînes de polymère. Il existe différents types de nanocharges en fonction de leur forme (nanofeuillets, nanofibres, nanoparticules, nanodisques) et de leurs fonctionnalités, utilisées pour développer des hydrogels nanocomposites. Un exemple de nanocharge est la silice fumée, utilisée pour diverses applications biomédicales afin d'améliorer les propriétés physicochimiques et mécaniques des hydrogels composites. Les nanoparticules inorganiques, telles que Fe, Co, Ni et leurs oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CoFe_2O_3 , FePt, CoPt...), peuvent également être utilisées pour obtenir des hydrogels nanocomposites sensibles aux stimuli [5].

Par exemple, la maghémite, qui présente un comportement super-paramagnétique et une magnétisation de saturation élevée, est largement utilisée dans les applications biomédicales (hyperthermie, imagerie par résonance magnétique et administration de médicaments) et les dispositifs d'enregistrement magnétique [6].

Ces nanocomposites réagissent lorsqu'ils sont soumis à un champ magnétique externe, ce qui présente certains avantages pour les applications biomédicales par rapport à d'autres nanocomposites sensibles aux stimuli, notamment l'absence d'invasivité du champ magnétique dans les tissus biologiques et une forte réactivité par rapport à d'autres stimuli. Malgré le grand intérêt pour les matériaux composites magnétiques, peu d'attention a été accordée jusqu'à présent à l'étude de la transition sol-gel et aux propriétés des composites magnétiques entièrement gélifiés sous champ magnétique appliqué, en relation avec la synthèse des nanoparticules magnétiques et l'élaboration des composites. Le but de cet article est de présenter une méthodologie pour élaborer des composites à base de biopolymère dans lesquels sont introduites des nanoparticules magnétiques fonctionnalisées et une étude de leurs propriétés mécaniques autour et loin de la transition sol-gel.

2. Synthèse et caractérisation des nanoparticules magnétiques (NPM)

2.1 Synthèse

Les nanoparticules d'oxyde de fer ont été préparées par la méthode de coprécipitation proposée par Massart [7]. Brièvement, 214 mL de solution aqueuse de chlorure ferrique 0,43M ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) ont été préparés dans un ballon à 3 cols. Du chlorure ferreux fraîchement dissous 0,4M ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Across Organics, $\geq 99\%$) dans 35 mL de HCl 2M (aq) a été versé dans le ballon à col sous agitation à température ambiante. Lorsque les précurseurs de fer sont mélangés de manière homogène, 71 mL de NH_3 (Technic, 28-30% v/v) ont été ajoutés et le mélange a été maintenu sous agitation à 400 tr/min pendant 30 minutes pour obtenir des NPM de magnétite.

Le mélange obtenu a été décanté sur une plaque magnétique, permettant de précipiter les NPM et le liquide surnageant a été retiré. Ensuite, les nanoparticules de magnétite ($\alpha\text{-Fe}_3\text{O}_4$) ont été oxydées en maghémite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) par l'ajout d'acide nitrique (1M) et d'une solution aqueuse de nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) en ébullition et agitées pendant 1 heure à 90°C. Après équilibre à température ambiante, le précipité résultant a été lavé trois fois avec de l'acétone et deux fois

avec de l'éther diéthylique pour obtenir des NPM de maghémite nue. Les NPM synthétisées et dispersées dans l'eau ont tendance à s'agglomérer et à précipiter en raison de l'attraction magnétique entre elles. Pour surmonter cet inconvénient et préparer des colloïdes stables dans l'eau, la stratégie consiste à adsorber des ions citrate à la surface des NPM pour introduire des forces électrostatiques répulsives entre elles. Dans ce but, les NPM ont été dispersées dans 71 mL d'eau pure et 2g de citrate de sodium (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) et laissées pendant 30 minutes sous agitation mécanique à 80°C. Après refroidissement du mélange et décantation sur la plaque magnétique, la procédure de lavage a été répétée avec de l'acétone et de l'éther. Enfin, les NPM de maghémite citratées ont été dispersées dans 25 mL d'eau pure pour obtenir un ferrofluide citraté avec une concentration en NPM de 18% m/m.

2.1. Caractérisation

2.1.1. Microscopie électronique à balayage (MET)

Les mesures MET ont été effectuées sur un microscope électronique à transmission Tecnaï12. Une dispersion diluée de NPM a été préparée en mélangeant une quantité calculée de ferrofluide avec de l'eau pure pour obtenir la concentration finale de 0,05% m/m. L'échantillon a été soniqué pour assurer une bonne dispersion et une petite gouttelette a été placée sur une grille de cuivre. L'échantillon a ensuite été séché dans un four à vide et la grille a été insérée dans le dispositif MET. Un exemple d'image MET réalisée sur l'échantillon séché (Fig. 1) montre que le ferrofluide préparé est constitué de NPM plutôt sphériques, hautement cristallisées et de taille presque uniforme.

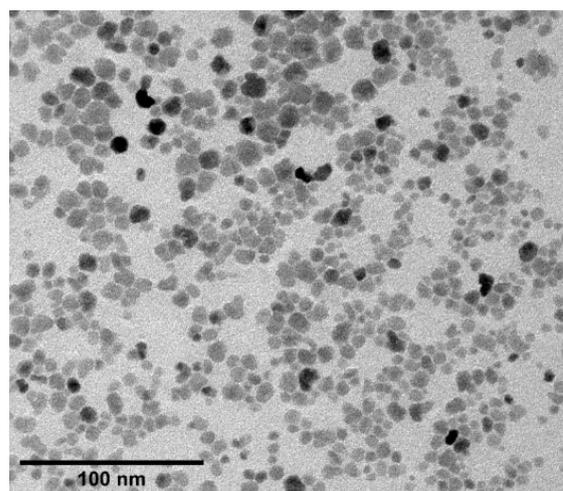


Figure 12. Image MET de NPM de maghémite citratée.

Le diamètre moyen des particules a été déterminé à partir des images MET enregistrées en comptant environ 200 NPM considérées comme sphériques et

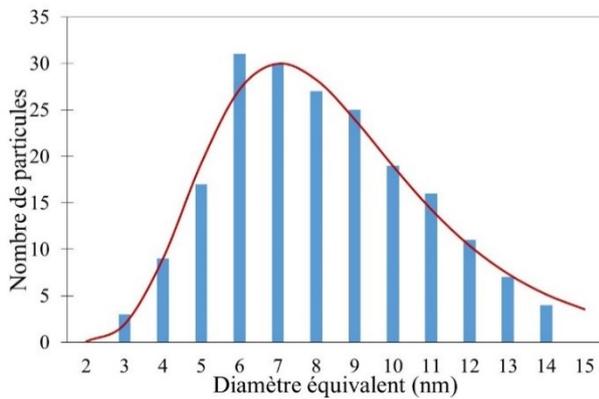


Figure 13. Distribution de la taille des NPM séchées. La ligne solide correspond à l'ajustement des données expérimentales avec une distribution log-normale.

ajustées avec une distribution log-normale comme le montre la Figure 2. Le diamètre moyen calculé est $8,1 \pm 1,4$ nm.

2.1.2. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Les mesures ont été réalisées à l'aide du Zetasizer nano ZS (Malvern Instruments). 1 mL de ferrofluide dilué dans l'eau ($\eta = 0.89$ mPa.s à 25°C) a été placé dans une cuvette cubique et la mesure de la fluctuation temporelle de l'intensité de diffusion a été effectuée à la température constante de 25°C . A partir de la corrélation de l'intensité des photons diffusés à différents moments, la décroissance correspondante de la corrélation est utilisée pour déterminer le taux de diffusion des particules. Plus précisément, le diamètre hydrodynamique des NPM a été calculé par l'ajustement de la fonction de corrélation avec un algorithme couramment utilisé pour inverser les données, qui suppose une distribution logarithmique pour calculer le diamètre hydrodynamique [8].

La mobilité électrophorétique des NPM chargées est déterminée à partir de la vitesse des particules sous un champ électrique appliqué, mesurée par DDL. Le potentiel zêta a ensuite été calculé à partir de la mobilité électrophorétique obtenue en utilisant l'équation de Henry :

$$\zeta = \frac{3\eta U_E}{2\varepsilon f(ka)} \quad (1)$$

où η est la viscosité du solvant (eau) à 25°C , U_E est la mobilité électrophorétique, ε est la constante diélectrique et $f(ka)$ est la fonction de Henry qui est fixée à 1,5 suivant l'approximation de Smoluchowski pour les milieux aqueux et une concentration modérée en électrolyte. Les mesures ont été réalisées pour une dispersion aqueuse de NPM avec une concentration de 0.2% m/m à 25°C , dans une cellule capillaire spécialement adaptée.

Les mesures DDL dans le ferrofluide dilué avec $\Phi_{NPMs} = 0,1\%$ m/m montrent une distribution étroite avec un diamètre hydrodynamique moyen, $D_H = 9,5 \pm 3,1$ nm, prouvant l'état colloïdal stable des NPM par les ions citratés adsorbés dans l'eau. Pour confirmer cet effet, le potentiel zêta mesuré dans un ferrofluide dilué avec $\Phi_{NPMs} = 0,2\%$ m/m à pH=7 a une valeur fortement négative ($\zeta = -48,4 \pm 6,2$ m), ce qui représente une charge de surface suffisante pour assurer les forces répulsives électrostatiques entre NPM nécessaires pour obtenir un ferrofluide colloïdal stable à l'échelle nanométrique.

3. Hydrogels et hydrogels nanocomposites

3.1 Elaboration

La solution mère d'alginate de sodium a été préparée dans une bouteille en verre Fisherbrand de 100 mL. Une poudre d'alginate de sodium de faible masse molaire (MP Biomedical) de couleur crème avec une humidité déterminée de 8% a été utilisée. Pour obtenir une solution de concentration de 40 g/L, 2174 mg de poudre d'alginate de sodium ont été mélangés à 50 mL d'eau pure par agitation mécanique de 400 tr/min pendant 14 heures. On a ainsi obtenu une solution visqueuse et homogène, stockée au réfrigérateur et utilisée pendant 10 jours maximum.

L'une des propriétés remarquables de l'alginate de sodium est sa capacité à former des hydrogels par l'ajout de cations bivalents tels que le calcium [9]. Lors de l'ajout d'une source soluble de calcium dans une solution aqueuse d'alginate de sodium, la gélification se produit très rapidement et l'hydrogel se forme de manière hétérogène sous forme de microbilles. Pour éviter cela, nous avons décidé de réaliser une méthode de préparation *in-situ* de l'hydrogel, consistant en une procédure en deux étapes. Tout d'abord, la source de calcium inactif a été dispersée de manière homogène dans la solution d'alginate de sodium. Ensuite, la libération lente de ce calcium a été induite par un changement de pH, initiant la gélification. Le carbonate de calcium (CaCO_3) a été choisi comme source de calcium inactif pour la préparation d'hydrogels d'alginate de calcium [10]. Pour cela, une concentration d'alginate de 18 g/L et un rapport $R_{ca} = [\text{Ca}^{2+}]/[\text{COO}^-]$ de 0,4 ont été fixés. Des masses calculées de poudre de CaCO_3 insoluble ont été dispersées dans une solution aqueuse d'alginate de sodium et le volume approprié d'eau pure a été ajouté pour ajuster la concentration d'alginate. Afin d'améliorer la dispersion du CaCO_3 , ce système de pré-gel a été mélangé sous agitation magnétique et introduit dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. Enfin, une solution aqueuse de

glucono-delta-lactone (GDL) fraîchement préparée, avec le rapport $[GDL]/[CaCO_3] = 2$, a été rapidement ajoutée au système de pré-gel sous agitation magnétique pour induire la solubilisation lente du $CaCO_3$.

Les hydrogels nanocomposites ont été élaborés avec deux fractions volumiques de NPM ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v et $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v) sur la base d'une étude précédente [11]. Une masse calculée de ferrofluide citraté a été introduite dans le système de pré-gel avant d'initier la gélification avec le GDL. Afin d'obtenir une dispersion homogène et d'éviter toute interaction magnétique avec les NPM, un agitateur mécanique a été utilisé.

3.2 Etude de la transition sol-gel

La rhéologie est une technique particulièrement appropriée pour l'étude de la transition sol-gel par la mesure de l'évolution temporelle des propriétés viscoélastiques d'un matériau pendant la transformation d'une solution de polymères aux propriétés de fluide en un état de gel avec un réseau interconnecté. L'approche la plus simple consiste à mesurer l'évolution temporelle des modules élastique (G') et visqueux (G'') pour une fréquence fixe, en définissant le point de gel comme le point de croisement des deux modules. De cette manière simple, le point de gel est défini comme la transition entre un comportement de type liquide ($G'' > G'$) et un comportement de type solide ($G'' < G'$). Néanmoins, il a été montré que ce croisement peut dépendre de la fréquence et qu'il ne sera strictement correct que si l'exposant de relaxation (Δ) de l'équation de la loi de puissance ($G(t) \sim t^\Delta$) prend la valeur de 0,5 au point de gel [12]. Par conséquent, pour une analyse plus rigoureuse, le point de gel est défini par le croisement des courbes G''/G' en fonction du temps aux différentes fréquences selon la méthode de spectroscopie mécanique résolue en temps (SMRT) proposée par Winter et Chambon [13]. En effet, en se basant sur l'observation expérimentale que G' et G'' ont une dépendance en loi de puissance de la fréquence à la transition sol-gel avec le même exposant Δ (Eqs. (2) et (3)), le rapport G''/G' est indépendant de la fréquence (Eq. (4)). Ainsi, le point de croisement des différentes courbes G''/G' en fonction du temps pour les différentes fréquences permet d'obtenir le temps de gélification (t_g), l'exposant de relaxation (Δ) et la rigidité du gel (S).

$$G' = \frac{\pi S \omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \sin \frac{\Delta\pi}{2}} \quad (2)$$

$$G'' = \frac{\pi S \omega^\Delta}{2\Gamma(\Delta) \cos \frac{\Delta\pi}{2}} \quad (3)$$

$$\frac{G''}{G'} = \tan \frac{\Delta\pi}{2} \quad (4)$$

où Γ est la fonction complexe gamma.

Les mesures de SMRT ont été effectuées avec un rhéomètre à couple imposé MARS II (Thermo Fisher Scientific), équipé d'une cellule magnétique [14] développée au laboratoire Matière et Systèmes Complexes (Fig. 3). Une géométrie cône/plateau (60 mm de diamètre et un angle de 1°) en matériau non magnétique a été choisie. Pour l'application du champ magnétique, deux bobines placées de part et d'autre de la géométrie cône-plan permettent de créer un champ magnétique continu et homogène, perpendiculaire au cisaillement, en faisant circuler un courant électrique dans les bobines. La température de l'échantillon a été contrôlée par une circulation d'eau et maintenue constante à $25,0 \pm 0,1$ °C sous le plateau [14].

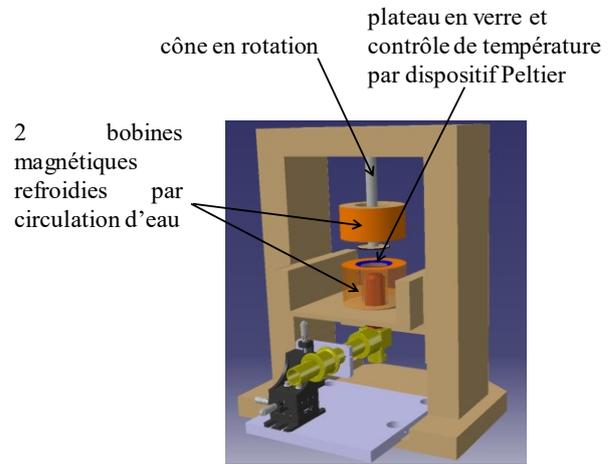


Figure 14. Cellule de magnéto-rhéologie [14].

Pour effectuer les mesures, l'échantillon du système pré-gel juste après l'ajout de GDL a été mélangé pendant 40 secondes avant d'être déposé sur le plateau inférieur. Le protocole de SMRT consiste en l'application de balayages répétitifs de fréquence cyclique entre 0,2 et 3 Hz avec une petite contrainte dans la région viscoélastique linéaire. Pour éviter l'évaporation de l'eau, un piège à solvant a été utilisé pour maintenir une atmosphère humide autour de l'échantillon. Pour les échantillons de nanocomposites, un champ magnétique continu et homogène a été appliqué entre 0 et $13,9 \text{ kA.m}^{-1}$, perpendiculairement à la direction de la vitesse de cisaillement (parallèle à l'axe de rotation du cône).

Un exemple d'expérience SMRT est présenté à la Figure 4 pour l'hydrogel d'alginate sans NPM. Comme expliqué ci-dessus, les trois paramètres (t_g , Δ , S) sont déduits du point de croisement à l'aide des

équations (2) à (4). La diminution progressive au cours du temps de G''/G' pour $t < t_g$ s'explique par la libération progressive du calcium due à la dissolution des particules solides microniques de CaCO_3 dans une réaction acide-base dans laquelle les H^+ provenant de l'hydrolyse du GDL équilibrent les OH^- formés dans la dissolution du Ca^{2+} :

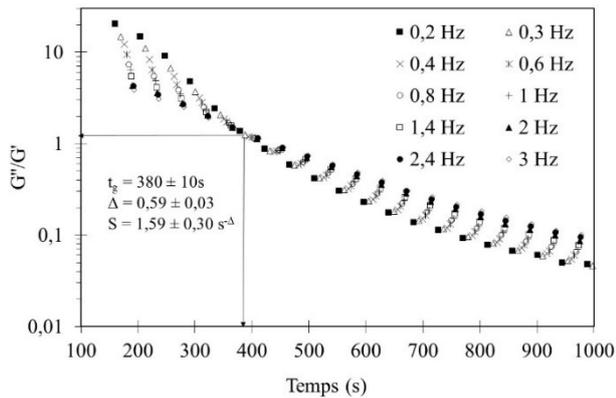
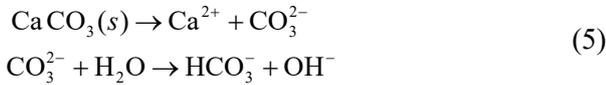


Figure 4. G''/G' en fonction du temps à différentes fréquences pour des hydrogels d'alginate avec $R_{Ca} = 0,4$ et 25°C .

Les cations Ca^{2+} libérés interagissent électrostatiquement avec les groupes carboxylate des séquences de guluronate puis de mannuronate de l'alginate de sodium, ce qui donne lieu à des assemblages alignés en forme de ruban avec des cavités connues sous le nom de structure de boîte à œufs [15]. Pour $t > t_g$, la diminution temporelle de G''/G' est la signature du renforcement du réseau tridimensionnel des hydrogels critiques (hydrogel à t_g).

Le même comportement est observé pour les hydrogels nanocomposites à deux fractions volumiques de NPM ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v et $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v) et les données expérimentales de SMRT sont analysées de la même façon. Les résultats sont donnés dans la Table 1.

Φ_{NPM} (% v/v)	t_g (s)	Δ	S (Pa.s $^\Delta$)
0	380 ± 10	0,59 ± 0,03	1,56 ± 0,30
0,5	525 ± 10	0,63 ± 0,03	0,93 ± 0,21
1	1870 ± 25	0,67 ± 0,03	0,86 ± 0,15

Table 1. Paramètres de l'hydrogel critique et des nanocomposites à deux fractions volumiques de NPM ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v et $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v) : temps de gélification (t_g), exposant de relaxation (Δ) et rigidité du gel (S).

Il est clairement observé que la présence de NPM ralentit le mécanisme de gélification en augmentant le temps de gélification, notamment pour la valeur de $\Phi_{NPMs} = 1\%$. Ceci peut être expliqué par la présence d'ions citrate dans le ferrofluide dont les groupements carboxyliques peuvent interagir avec le Ca^{2+} libéré. Les valeurs de Δ et S permettent également de caractériser le matériau au point critique de gel dans lequel se forment les premiers amas macroscopiques du réseau de gel. Les valeurs de Δ sont par définition comprises entre 0 et 1, les valeurs plus proches de 0 étant caractéristiques d'un gel plus dur tandis que si elles sont plus proches de 1, il s'agit d'un gel mou. Dans le cas présent, la valeur de $\Delta = 0,59$ est une valeur classique pour un gel physique, alors que lorsque nous introduisons des NPM, la valeur de Δ augmente en ramollissant les gels obtenus. Ceci peut également s'expliquer par la valeur de la force du gel (S) qui diminue lorsque la Φ_{NPMs} augmente.

L'effet du champ magnétique sur la transition sol-gel des hydrogels nanocomposites avec les deux fractions volumiques de NPM ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ et $\Phi_{NPMs} = 1\%$) a été étudié. Les résultats pour un champ magnétique de 13,9 kA/m ne sont pas présentés ici car l'effet magnétique est suffisamment fort pour transformer le matériau à l'état initial en un solide viscoélastique empêchant l'observation de la transition sol-gel. Comme observé dans les Tables 2 et 3, le champ magnétique n'a pas d'effet notable sur la cinétique de la transition sol-gel (t_g) et les paramètres critiques (Δ , S) dans les conditions expérimentales étudiées.

H (kA/m)	t_g (s)	Δ	S (Pa.s $^\Delta$)
0	1870 ± 25	0,67 ± 0,03	0,86 ± 0,15
2,6	1820 ± 20	0,71 ± 0,02	0,52 ± 0,07
6,7	1850 ± 50	0,72 ± 0,02	0,52 ± 0,10

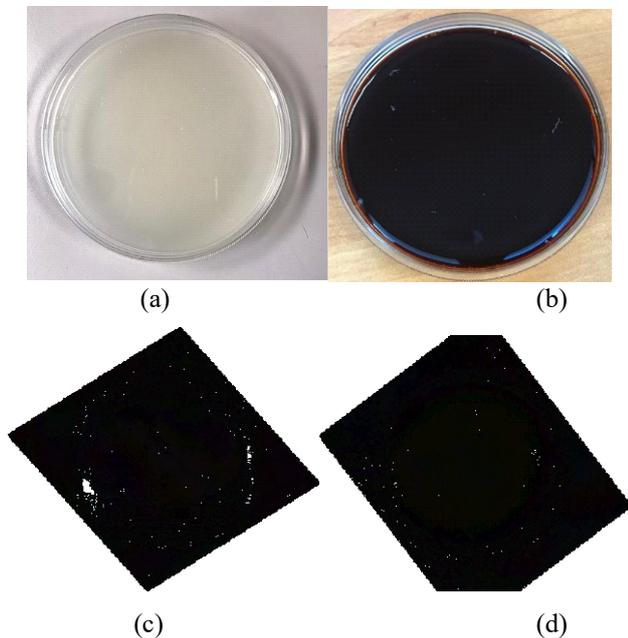
Table 2. Paramètres de l'hydrogel critique et des nanocomposites pour $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v sans et avec champ magnétique appliqué (H). Les résultats pour $H = 13,9$ kA/m ne sont pas présentés car la cinétique de la transition sol-gel est trop rapide pour être étudiée par SMRT.

H (kA/m)	t_g (s)	Δ	S (Pa.s $^\Delta$)
0	525 ± 10	0,63 ± 0,03	0,93 ± 0,21
2,6	560 ± 10	0,63 ± 0,03	0,79 ± 0,17
6,7	545 ± 10	0,65 ± 0,03	0,76 ± 0,18
13,9	590 ± 10	0,60 ± 0,03	1,25 ± 0,35

Table 3. Paramètres de l'hydrogel critique et des nanocomposites pour $\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v sans et avec champ magnétique appliqué H .

3.3 Etude des hydrogels et des hydrogels nanocomposites totalement gélifiés

40 g d'alginate ou de pré-gel nanocomposite avec $R_{Ca} = 0,4$ et deux fractions volumiques ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ et $\Phi_{NPMs} = 1\%$), ont été préparés en suivant le protocole décrit dans la section 3.1. Les solutions ont été placées dans une boîte de Pétri juste après avoir ajouté le GDL et laissées pendant 15 heures soigneusement fermées avec du parafilm afin d'éviter l'évaporation de l'eau. Les échantillons entièrement gélifiés obtenus (Figs. 5a, b) sont découpés à l'aide d'un poinçon pour obtenir des disques cylindriques d'un diamètre de 20 mm et d'une hauteur variable entre 5 et 7 mm (Figs. 5c,d), utilisés pour réaliser des expériences de rhéologie de cisaillement, de compression uniaxiale et de gonflement.



Figures 5. Images de l'hydrogel complètement gélifié (a) et de l'hydrogel nanocomposite (b) dans des boîtes de Pétri et des disques correspondants de diamètre 20 mm et de hauteur entre 5 et 7 mm (c et d).

3.3.1 Rhéologie oscillatoire

Les mesures de cisaillement oscillatoire ont été réalisées à l'aide du rhéomètre MARS II avec une géométrie plateau-plateau de 20 mm de diamètre. Le disque de l'échantillon (hydrogel ou hydrogel nanocomposite) a été placé sur le plateau inférieur et l'entrefer a été sélectionné manuellement pour avoir une petite précharge de compression uniaxiale de 0,04 N. Les modules G' et G'' ont été mesurés pendant l'application d'un balayage de déformation sinusoïdale entre 10^{-3} et 100 à une fréquence constante ($f = 1$ Hz). La température a été contrôlée sur le plateau inférieur par un flux d'eau à $25,0 \pm 0,1$ °C. La dépendance en déformation des modules G' (Fig. 6)

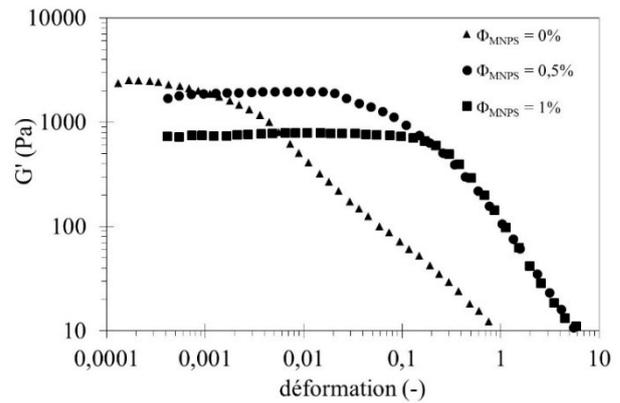


Figure 6. Module élastique en fonction de l'amplitude de la déformation pour l'hydrogel et les hydrogels nanocomposites ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v et $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v).

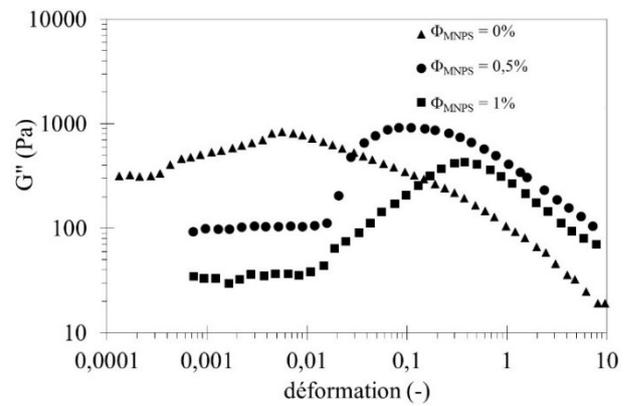


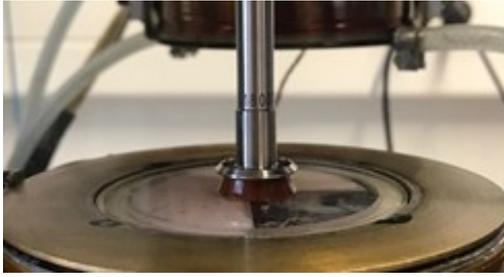
Figure 7. Module visqueux en fonction de l'amplitude de la déformation pour l'hydrogel et les hydrogels nanocomposites ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v et $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v).

et G'' (Fig. 7) montre clairement une transition d'un domaine viscoélastique linéaire (DVL) où G' et G'' sont constants (G'_{DVL} , G''_{DVL}) à un domaine viscoélastique non linéaire avec une diminution des deux modules lorsque la déformation augmente.

Tous les échantillons étudiés présentent un comportement solide avec un G'_{DVL} supérieur au G''_{DVL} . Le résultat le plus intéressant est que G'_{DVL} et G''_{DVL} diminuent lorsque les NPM sont introduites dans les réseaux de polymères, avec un maximum clairement visible pour G''_{DVL} . Ce comportement peut être défini comme un durcissement par faible déformation et il est lié à la dissipation d'énergie due à la rupture dans une structure de type gel [16-18].

3.3.2 Compression uniaxiale

Des essais de compression uniaxiale ont été réalisés en utilisant le capteur de force axiale du rhéomètre MARS II avec une géométrie plateau-plateau de 20 mm de diamètre (Fig. 8). Les disques ont été placés sur le plateau inférieur et une petite précharge de compression uniaxiale de 0,02 N a été appliquée par le plateau supérieur. La déformation ε a varié entre 0



© MSC

Figure 8. Illustration de l'essai de compression uniaxiale effectué sur un disque d'hydrogel nanocomposite avec une géométrie plateau/plateau et utilisant le capteur de force axiale du rhéomètre MARS.

et 0,4 pour toutes les mesures, avec une vitesse d'essai de $1,8 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ et la valeur de la contrainte a été enregistrée tous les 0,5% de déformation. La température a été contrôlée sur le plateau inférieur par un flux d'eau à $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Les mesures ont été effectuées trois fois pour trois disques d'hydrogel différents et les valeurs moyennes ont été calculées.

La région linéaire des courbes de contrainte-déformation en dessous de $\epsilon = 0,1$ pour toutes les conditions étudiées est montrée sur la Figure 9. Le module de Young en compression uniaxiale est calculé à partir de la pente. L'ajout de NPM diminue le module de Young, en accord avec la valeur de G'_{DVL} dans le domaine viscoélastique linéaire (Table 4).

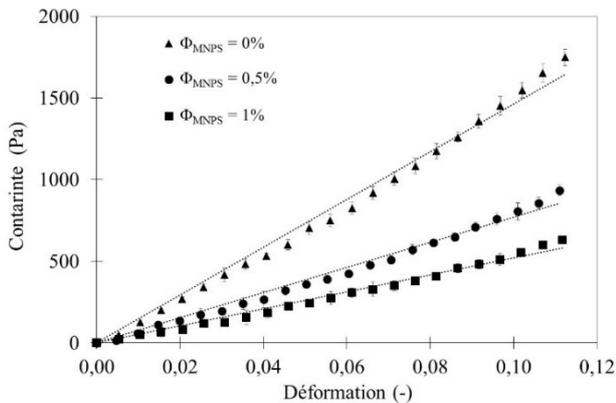


Figure 9. Domaine linéaire des courbes de compression uniaxiale contrainte-déformation pour l'hydrogel et les hydrogels nanocomposites ($\Phi_{NPMs} = 0,5\% \text{ v/v}$ et $\Phi_{NPMs} = 1\% \text{ v/v}$). Les lignes pleines correspondent à un ajustement linéaire des données expérimentales.

3.3.3 Gonflement

Les expériences de gonflement ont été réalisées en immergeant les disques dans des gobelets en plastique remplis de 20 mL d'eau pure et pesés à différents moments (1, 2, 3, 6, 9 et 24 heures) après avoir essuyé doucement la surface à l'aide de papier absorbant.

Le degré de gonflement Q après chaque mesure a été calculé à l'aide de l'équation (6) :

$$Q(\%) = \frac{m_s(t) - m_0}{m_0} \times 100\% \quad (6)$$

où $m_s(t)$ est la masse d'un disque gonflé au temps t et m_0 est la masse initiale du disque lors de son introduction dans l'eau.

La Figure 10 montre le degré de gonflement en fonction du temps pour les hydrogels et les hydrogels nanocomposites ($\Phi_{NPMs} = 0,5\% \text{ v/v}$ et $\Phi_{NPMs} = 1\% \text{ v/v}$). Pour tous les échantillons étudiés, le degré de gonflement augmente rapidement pendant les trois premières heures, puis il ralentit pour atteindre les états de gonflement d'équilibre. Par conséquent, les données expérimentales sont bien ajustées par un modèle cinétique d'absorption de premier ordre :

$$Q = Q_{eq} [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (7)$$

où Q_{eq} est le degré de gonflement au temps d'équilibre et k_1 est une constante cinétique. En tenant compte du fait que 50% des données expérimentales sont à l'équilibre, Q_{eq} est fixé à la valeur expérimentale et seul k_1 est un paramètre ouvert de l'ajustement. Les paramètres Q_{eq} et k_1 sont donnés dans la Table 4.

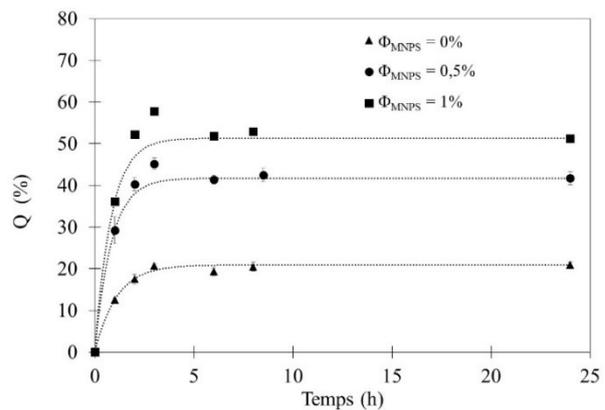


Figure 10. Evolution temporelle du degré de gonflement pour l'hydrogel et les hydrogels nanocomposites ($\Phi_{NPMs} = 0,5\% \text{ v/v}$ et $\Phi_{NPMs} = 1\% \text{ v/v}$). Les lignes en pointillés correspondent à l'ajustement des données expérimentales par le modèle cinétique d'absorption du premier ordre (Eq. (7)).

Φ_{NPM} (%) v/v)	γ_c	G'_{DVL} (Pa)	E (kPa)	Q_{eq} (%)	k_1 (s ⁻¹)
0	$7 \cdot 10^{-3}$	2431	14,6	20,9	0,93
0,5	0,02	1893	7,7	41,7	1,21
1	0,13	763	5,2	51,3	1,22

Table 4. Paramètres de cisaillement oscillatoire, de compression uniaxiale et de gonflement de l'hydrogel

entièrement gélifié et des hydrogels nanocomposites ($\Phi_{NPMs} = 0,5\%$ v/v et $\Phi_{NPMs} = 1\%$ v/v).

Les résultats indiquent que l'introduction des NPM augmente le degré de gonflement au temps d'équilibre et la constante de vitesse (cinétique de gonflement plus rapide). Dans le même temps, il est observé une diminution du module de Young (E) ainsi que des modules élastiques dans le domaine viscoélastique linéaire (G'_{DVL}) et de la déformation critique (γ_c). Cela indique une plus grande porosité des hydrogels nanocomposites et donc un plus grand espace pour l'eau. Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans des hydrogels magnétiques similaires [19]. Il a ainsi été montré que l'introduction de nanoparticules magnétiques dans des hydrogels d'alginate induit une augmentation de la porosité qui peut s'expliquer par une surface de paroi rugueuse des pores, en raison de l'agglomération des nanoparticules.

4. Conclusions

Des nanoparticules magnétiques sphériques (NPM) de maghémite ont été synthétisées avec succès et fonctionnalisées par adsorption d'ions citrate, comme le confirment respectivement la diffusion dynamique de la lumière et les mesures du potentiel zêta. Des hydrogels d'alginate ont été élaborés par libération contrôlée de calcium à partir de la dissolution de carbonate de calcium. Des hydrogels nanocomposites ont ensuite été obtenus en introduisant les NPM citratées dans des hydrogels d'alginate. L'étude de la transition sol-gel par spectroscopie mécanique résolue en temps a montré que la cinétique de gélification lors de l'ajout des NPM dans les hydrogels est ralentie sans champ magnétique appliqué, probablement en raison d'interactions électrostatiques attractives entre les ions citrate libres (non adsorbés sur les NPM) et les ions calcium qui ne sont alors pas disponibles pour la réticulation électrostatique des chaînes d'alginate. Lorsqu'un champ magnétique est appliqué, il semble qu'il n'ait pas d'effet notable dans les conditions expérimentales étudiées (fraction volumique des NPM et valeurs du champ magnétique). Les résultats de cisaillement oscillatoire et de compression uniaxiale des hydrogels et des hydrogels nanocomposites entièrement gélifiés (loin de la transition sol-gel) ont également montré que l'introduction des NPM induit des hydrogels plus souples et par conséquent une augmentation des propriétés de gonflement, comme le prouvent les expériences d'absorption d'eau ajustées par un modèle cinétique du premier ordre.

5. References

- [1] K. Varaprasad, G.M. Raghavendra, T. Jayaramudu, M. M. Yallapu, R. Sadiku, A mini review on hydrogels classification and recent developments in miscellaneous applications, *Mat. Sci. Eng.: C*, 79, 958–971 (2017).
- [2] O. Okay, General properties of hydrogels, in: *Hydrogel Sensors and Actuators: Engineering and Technology*, G. Gerlach, K.F. Arndt, Eds., Springer, Berlin (2010).
- [3] Q. Chai, Y. Jiao, X. Yu, Hydrogels for biomedical applications: Their characteristics and the mechanisms behind them, *Gels*, 3, 1 (2017).
- [4] M. L. Oyen, Mechanical characterization of hydrogel materials, *Intern. Mat. Rev.*, 59, 44–59 (2014).
- [5] A. Vashist, A. Kaushik, A. Ghosal, J. Bala, R. Nikkhah-Moshaie, W.A. Wani, P. Manickam, M. Nair, Nanocomposite hydrogels: Advances in nanofillers used for nanomedicine, *Gels*, 4, 3 (2018).
- [6] H. Shokrollahi, A review of the magnetic properties, synthesis methods and applications of maghemite, *J. Magnet. Magnet. Mat.*, 426, 74–81 (2017).
- [7] R. Massart, Magnetic fluids and process for obtaining them, Brevet US4329241A (1982).
- [8] I. Ostolska, M. Wiśniewska, Application of the zeta potential measurements to explanation of colloidal Cr_2O_3 stability mechanism in the presence of the ionic polyamino acids, *Colloid Polym. Sci.*, 292, 2453–2464 (2014).
- [9] K. Ingar Draget, K. Østgaard, O. Smidsrød, Homogeneous alginate gels: A technical approach, *Carbohydr. Polym.*, 14, 159–178 (1990).
- [10] T. Funami, Y. Fang, S. Noda, S. Ishihara, M. Nakauma, K. Draget, K. Nishinari, G. Phillips, Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca^{2+} binding, *Food Hydrocoll.*, 23, 1746–1755 (2009).
- [11] S. Roger, Y.Y.C. Sang, A. Bee, R. Perzynski, J.M. Di Meglio, A. Ponton, Structural and multi-scale rheophysical investigation of diphasic magneto-sensitive materials based on biopolymers, *Eur. Phys. J. E*, 38, 88 (2015).
- [12] H.H. Winter, Can the gel point of a cross-linking polymer be detected by the $G' - G''$ crossover?, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1698–1702 (1987).
- [13] H.H. Winter, F. Chambon, Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point, *J. Rheol.*, 30, 367–382 (1986).
- [14] C. Galindo-Gonzalez, A. Ponton, A. Bee, J. Chevalet, D. Talbot, R. Perzynski, E. Dubois, Investigation of water-based and oil-based ferrofluids with a new magneto-rheological cell: effect of the microstructure, *Rheol. Acta*, 55, 67–81 (2016).
- [15] G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Letters*, 32, 195–198(1973).

[16] I. Marić, N.Š. Vujičić, A. Pustak, M. Gotić, T. Jurkin, One-step synthesis of poly(ethylene oxide)/gold nanocomposite hydrogels and suspensions using gamma-irradiation, *Rad. Phys. Chem.*, 170, 108657 (2020).

[17] T. Caldas dos Santos, R. Hernández, N. Rescignano, L. Boff, F.H. Reginatto, C.M. Oliveira Simões, A. M. Campos, C. Mijangos, Nanocomposite chitosan hydrogels based on PLGA nanoparticles as potential biomedical materials, *Europ. Polym. J.*, 99, 456–463 (2018).

[18] G.C. Porter, D.R. Schwass, G.R. Tompkins, S.K.R. Bobbala, N.J. Medlicott, C.J. Meledandri, AgNP/alginate nanocomposite hydrogel for antimicrobial and antibiofilm applications, *Carbohydr. Polym.*, 251, 117017 (2021).

[19] L. Pang, X. Dong, C. Niu, M. Qi, Dynamic viscoelasticity and magnetorheological property of magnetic hydrogels, *J. Magnet. Magnet. Mat.*, 498, 166140 (2020).

[Abridged English version]

Elaboration, mechanical and swelling properties of ionically cross-linked alginate composite hydrogels containing functionalized magnetic nanoparticles

This study described the synthesis and surface functionalization by adsorption of citrate ions of maghemite nanoparticles (MNP) and their incorporation into alginate hydrogels. We used ionic crosslinking of sodium alginate by divalent cations (Ca^{2+}) released from calcium carbonate to control gelation. Time resolved mechanical spectroscopy of the sol-gel transition of composites showed that the kinetics of gelation was slow down by the presence of MNP due probably to the decrease of Ca^{+2} available to bind to alginate chains with attractive electrostatic interactions between free citrate ions not adsorbed on MNP and Ca^{2+} . In the studied experimental conditions, the applied continuous magnetic field had no noticeable effect. Viscoelastic, uniaxial compression and swelling results of totally gelled composites demonstrated that MNP improved swelling capacity by modulation of mechanical properties.



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 sous-parties éventuelles, sont numérotées dans l'ordre, sous la forme 1., 1.1, 1.2, etc. Les équations sont numérotées et alignées à gauche :

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

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 côté). 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.

