

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

Editorial

Résumés des travaux des candidats au Prix de Thèse du GFR

Résumés des Journées des Jeunes Rhéologues

Informations sur le Prix de Thèse et les Bourses du GFR

Consignes aux auteurs

Les informations du GFR

Réunion du Conseil du GFR du 16 mai 2022

La proposition de reporter de deux ans le mandat de quatre nouveaux arrivants au sein du Conseil en 2019 est approuvée. Elle permettra d'équiper les renouvellements entre 2023 et 2025. Jean-Baptiste Boitte, de retour d'année sabbatique, souhaite réintégrer le Conseil, ce qui est accepté. Arnaud Saint-Jalmes pourra déposer sa candidature pour le poste restant libre.

Julien Ville n'a pas reçu beaucoup de candidature pour les JJR qui doivent se tenir à Brest les 22-24 Juin. Cette opération pourrait contribuer financièrement à l'organisation du congrès annuel GFR 56, sachant que la Région Bretagne ne soutient plus ces manifestations.

Isabelle Hénaut présente le programme du Workshop IFPEN (Journée Fluides et Matériaux Complexes : Comment mieux les caractériser pour répondre aux enjeux de la transition énergétique ?) sponsorisé par T&A Instruments, Waters, Formulaction et le GFR.

Le GFR 57 sera organisé à Paris (fin Octobre 2023) par Alain Ponton et ses collègues et se tiendra soit sur le site des Grands Moulins, soit dans le quartier Saint Germain. La Coupe du Monde de rugby devant être presque terminée, l'hébergement à Paris ne devrait pas poser de problème. Les propositions sont ouvertes pour le GFR 58 (2024), sachant qu'il n'y aura pas de congrès en 2025, si, comme espéré, l'AERC se déroule à Lyon. La candidature de Lyon

sera présentée à la réunion de Septembre et il est possible qu'elle soit en concurrence avec celle de nos collègues des Pays-Bas.

La société Lumisizer est présentée par Sylvain Gressier. Le principe de la mesure repose sur la centrifugation d'une suspension à différentes vitesses et les résultats, présentés sous forme de distribution de vitesse de sédimentation, sont traités suivant les lois de Stokes et Beer-Lambert. Quelques exemples sont présentés, issus de divers domaines d'application. L'entreprise est ouverte à des travaux collaboratifs avec les laboratoires de recherche.

Le prochain numéro de la revue Rhéologie sera envoyé sous peu. Françoise Berzin rappelle qu'il comprendra notamment l'article de Fabrice Toussaint (prix Maurice Couette 2021). Le numéro de décembre comportera notamment les résumés des candidatures au prix de thèse et un compte-rendu des JJR. Aucun article classique n'est prévu à ce jour. Sylvie Dagréou fait part du devis pour 200 exemplaires matériels de la revue. Le choix de diffusion sera effectué lors de la (ré) inscription des adhérent(e)s.

En ce qui concerne le livre de connaissances, Guy Della Valle présente une carte conceptuelle « protéines », assortie d'une fiche de connaissances « extrusion-filage », qu'il complètera ensuite.

Réunion du Conseil du GFR du 4 juillet 2022

Le Conseil débute par une pré-

sentation de René Fulchiron « Les polymères, c'est cool » portant notamment sur les bases de la viscoélasticité. La suite, par Jean-Charles Majesté, au prochain conseil.

Patrice Estellé, qui représente les organisateurs du 56^{ème} Colloque du GFR à Rennes, rappelle les principaux éléments du congrès et présente le budget et le programme. Celui-ci comprend 35 présentations orales et 37 posters, pour 72 propositions. Eu égard au grand nombre de posters, il est demandé aux organisateurs de prévoir une session dédiée.

L'Assemblée Générale 2022 sera l'occasion de présenter les mouvements au sein du Conseil et le report prochain des entrants en 2019 pour une durée de deux ans. En outre, se représenteront Sylvie Dagréou, Elisabeth Lemaire, Alain Ponton, Julien Ville et Jean-Baptiste Boitte pour un renouvellement.

Alain Ponton présente les résultats de l'expertise des dossiers des quatre candidats au Prix de thèse. Après débat, deux candidats sont déclarés ex-aequo.

Le numéro 41 de la revue Rhéologie a été envoyé aux destinataires. Sylvie Dagréou a sollicité DupliPrint (ex-Jouve) pour connaître le montant de l'envoi de la revue sous format html pour ceux des membres qui le souhaitent. Ceux-ci mentionneront leur choix lors de la prochaine inscription. Guy Della Valle fait un message de relance pour appeler aux communications et notamment aux brèves d'une ou deux pages (publications, projets).

les JJR organisées à Brest par Julien Ville et ses collègues se sont très bien déroulées et ont permis à une vingtaine de doctorants de présenter leurs résultats. Elisabeth Lemaire propose qu'elles soient organisées à Peyresq (arrière-pays niçois) l'an prochain, avec le concours, notamment de Frédéric Blanc.

Le workshop organisé par IFPEN a été repoussé au 26 Septembre.

56^{ème} Congrès Annuel du Groupe Français de Rhéologie 26 - 28 octobre 2022, Rennes



Le 56^{ème} Congrès du GFR s'est tenu à Rennes du 26 au 28 octobre. Il a réuni près de 120 participants, issus des domaines académique et industriel.

Le congrès a été précédé d'une journée de cours sur la rhéologie des mousses et des émulsions. Les retours des 40 participants, très majoritairement des doctorants et post-doctorants, ont été très positifs et confirment tout l'intérêt de ces journées de formation associées au congrès annuel.

Les contributions étaient réparties en 35 présentations orales et 35 par affiches, auxquelles s'ajoutaient quatre conférences plénières de Lydéric Bocquet, Laurence Talini, François Graner et du récipiendaire du prix Maurice Couette, ainsi que des présentations des exposants commerciaux, sponsors de l'évènement. Comme chaque année, ces présentations très riches et originales couvraient des problématiques très différentes, avec bien sûr la rhéologie comme fil

rouge !

Carol-Ann Charles (L2C Montpellier) et Nicolas Cuny (LiPhy, Grenoble) ont reçu ex-aequo le prix de thèse remis par le GFR. Ambroise Mathey (IPR) a lui reçu le prix de la meilleure affiche sponsorisé par Waters-TA.



Enfin, le prix Maurice Couette a été décerné à Sébastien Manneville (Laboratoire de Physique de l'ENS de Lyon), avec le soutien de ThermoFisher Scientific. Pour tous ces prix, des trophées originaux avaient été confectionnés par Thierry Pain, verrier à l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes et médaille de cristal du CNRS.

Les collègues de l'IPR CNRS-UR1, du LGCGM-UR1 et du STLO-INRAE ont été ravis d'organiser et d'animer ce congrès. Ils espèrent que les participants ont passé un excellent séjour en Bretagne et que les recherches en rhéologie sur le bassin rennais auront été mises en lumière. Ils remercient à nouveau l'ensemble des partenaires, sponsors et gestionnaires pour leurs contributions à la réussite de cet événement !

A l'année prochaine à Paris !



Procès-Verbal de l'assemblée générale ordinaire du 26 octobre 2022, au Pôle Numérique de l'université de Rennes, Beaulieu

L'assemblée générale du Groupe Français de Rhéologie (GFR) s'est tenue le mardi 26 octobre 2022, et s'est ouverte à 17h20.

*Présentation du rapport moral
du Président*

Guy Della Valle a présenté les activités et les projets du GFR.

A ce jour, le GFR compte 321 adhérents, dont 39 personnes morales et 49 jeunes chercheurs.

Au cours du Congrès Annuel, seront remis le prix de la meilleure affiche (soutenu par TA), le prix de thèse, exceptionnellement à deux candidats, ainsi que le prix Maurice Couette (soutenu par ThermoFisher).

Concernant la revue *Rhéologie*, le sondage réalisé l'an passé pour connaître la préférence des adhérents pour un format numérique plutôt que papier a conduit à un résultat 60/40 sur environ 100 réponses. Une demande de devis a donc été faite à Dupli-Print (ex Jouve) pour 150 versions en format html et 200 en format papier (parmi lesquelles plus de 50 pour les partenaires industriels équipementiers scientifiques). Au-delà de la publication d'articles scientifiques, dont la soumission par les doctorants doit être encouragée car la rédaction constitue un excellent exercice primitif, le spectre éditorial a été élargi à la communication de brèves, relatant une publication marquante, ou des projets d'envergure (ANR, UE, etc). Les propositions de communication sont donc bienvenues.

L'encyclopédie numérique – ou « En 6 clics » – sera améliorée par des parcours répondant à des

questions jugées fréquentes (FAQ) et par des fiches de connaissances (et des cartes conceptuelles) basées sur les présentations au Conseil de René Fulchiron et Jean-Charles Majesté sur le thème « Les polymères, c'est cool ».

Cette année, le GFR a soutenu le séminaire « Only Lyon Rhéologie » (27-28 Janvier 2022, organisé par Ph. Cassagnau, Ph. Conne et T. Divoux) qui a réuni une centaine de personnes en mode hybride, ainsi que le séminaire « Fluides et Matériaux Complexes : Comment mieux les caractériser pour répondre aux enjeux de la transition énergétique ? » organisé le 26 septembre à l'IFPEN (Rueil-Malmaison) par Isabelle Hénaut, qui a compté environ quarante participants. En outre, seize jeunes scientifiques, et cinq conférenciers invités ont été accueillis dans le cadre des Journées des Jeunes Rhéologues (JJR), organisées à Brest par Julien Ville du 22 au 24 Juin.

Pour l'année prochaine, le GFR soutiendra, à la demande de Thibaud Divoux et de ses collègues, le colloque sur les fluides à seuil qui se déroulera au Lorentz Center (Leiden, Pays Bas) en raison de la significative participation française. Un article de synthèse sur ce colloque est attendu en retour. Les JJR seront organisées dans l'arrière-pays niçois, à Peyresq, par Frédéric Blanc et l'équipe InPhyNi. Une annonce est faite pour la tenue de la conférence de l'Institute of Physics (IoP) consacrée au sujet « Food » et organisée pour la première fois en France, par Marco Ramaioli à Saclay en fin janvier. Le 57^{ème} Colloque du GFR sera organisé à Paris par Alain Ponton et ses collègues, du 24 au 26 octobre 2023. Cette présentation a donné lieu à un échange à propos du choix des

sessions thématiques et notamment l'éventualité d'une session « Mécanique des fluides non-newtoniens » et, le cas échéant, leur attractivité pour la communauté industrielle.

Enfin, le dossier de candidature de Lyon pour organiser l'AERC en 2025, présentée par Khalid Lamnawar, doit toujours être examiné « courant octobre » dans le cadre de l'ESR.

Ce rapport est approuvé à l'unanimité, ainsi que le procès verbal de l'AG 2021.

Présentation du rapport financier

Le Trésorier, Julien Ville, présente le rapport financier pour la période du 1^{er} septembre 2021 au 31 août 2022. L'exercice comptable s'appuie sur 106 opérations, réparties sur le compte courant et un livret A hébergés à la BNP Paribas ; chaque opération est systématiquement accompagnée d'une pièce justificative disponible sur place et accessible, tout au long de l'année, sur demande.

Au terme de l'exercice 2021-2022, le montant des recettes atteint 14 330,01 €, principalement dû aux cotisations (8 210,00 €), à l'organisation du colloque annuel à Bordeaux en octobre 2021 (3 3365,55 €) et au soutien des partenaires pour la remise des prix Maurice Couette (1 500,00 €) et de la Meilleure Communication par Affiche (750,00 €). Les dépenses de l'exercice atteignent 13 520,40 €, dont 5 278,55 € pour l'édition de la revue *Rhéologie*, 5 250,00 € de remise de prix (Maurice Couette, Meilleure Thèse et Meilleure Communication par Affiche) et 1 250,00 € de soutien à l'organisation de workshop et à la participation de jeunes chercheurs à des congrès nationaux ou internationaux. Par déduction,

l'exercice 2021-2022 fait apparaître un excédent de 809,61 €.

Au 31 août 2022, le montant des avoirs s'élève à 86 599,09 €, dont 13 186,68 € sur le compte courant et 73 412,41 € sur le livret A.

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

Le budget prévisionnel 2022-2023 s'élève à 14 950,00 € avec, si possible, un accroissement du soutien en faveur des jeunes chercheurs à participer à des congrès nationaux ou internationaux, mais aussi en faveur de l'organisation de workshop ou de toute autre manifestation ayant vocation à promouvoir les activités et le rayonnement en lien avec la rhéologie.

Renouvellement partiel du Conseil d'Administration

Après les démissions de Manouk Abkarian et Emmanuelle Abisset-Chavanne, six sièges sont à pourvoir. Après avoir chaleureusement remercié ses collègues du conseil et les membres de l'assemblée, le président présente les candidatures pour le renouvellement de mandat de Jean-Baptiste Boitte (L'Oréal), Sylvie Dagréou (UPPA), Elisabeth Lemaire (InPhyNi), Alain Ponton (U. Paris Cité) et Julien Ville (U. Bretagne), et mentionne la candidature nouvelle d'Arnaud Saint-Jalmes (IPR), organisateur du Congrès Annuel GFR57.

Le vote a été effectué à bulletin secret et le dépouillement a donné les résultats suivants :

Total des bulletins exprimés : 42 dont 8 pouvoirs.

Résultat du vote (nombre de voix) : 42.

Les candidats sont élus à l'unanimité des bulletins exprimés.

Le Président déclare close l'Assemblée Générale du 26 octobre 2022 à 17h50.

Prix Maurice Couette 2022 remis à Sébastien Manneville



Discours de remise du Prix par le président Guy Della Valle :

Cher Sébastien,

C'est un plaisir et un honneur de vous remettre ce prix qui récompense un parcours riche, brillant et utile. Je vous vouvoie pour donner à ce moment la solennité qui convient, mais aussi parce qu'à partir du moment où Thibaud t'a dit vous, moi aussi.

Vous avez effectué vos études à l'ENS de Paris, en physique non-linéaire, mathématiques appliquées, statistiques et physique, et vous êtes entré dans ce millénaire en soutenant votre thèse à Paris VII, au laboratoire Ondes et Acoustique sur le thème « Son – vorticités et retournement temporel » pour la caractérisation d'écoulements tourbillonnaires. Retournement temporel en l'an 2000... ?...

Après un séjour à l'Université de Boston au département de génie mécanique et aérospatial (bourse Lavoisier), vous entrez au CNRS (CRPP, Bordeaux) et soutenez votre HDR en 2004 sur « Etude

locale des fluides complexes hors équilibre ». Là, on sent venir la rhéologie. En effet, en 2006, vous entrez comme professeur à l'ENS Lyon, au laboratoire de physique, où vous développez des travaux de recherche sur la déformation et l'écoulement de la matière molle, les bandes de cisaillement et les instabilités élastiques, le seuil d'écoulement et les matériaux vitreux mous, la vélocimétrie et l'imagerie ultrasonores... votre marque de fabrique.

Au passage, vous récoltez quelques menues récompenses, telles que médaille de bronze du CNRS, membre junior en 2010, puis senior en 2022, de l'Institut Universitaire de France et, parmi vos nombreux projets, vous avez obtenu un ERC Consolidator Grant - une marque d'excellence, si besoin était - en 2010, « U-Soft », sur l'application des techniques ultra-sonores aux matériaux mous. Vous avez bien sûr publié tous ces travaux au point d'atteindre un indice h supérieur à 40 (Web of Science), comme moi, ça nous fait un point commun en plus d'avoir trois enfants, mais comme j'ai passé mon bac 15 ans avant vous, moi, comme disait le regretté Bourvil, « évidemment, ça marche beaucoup moins bien ».

Au-delà des indicateurs quantitatifs, les témoignages concordent pour montrer que vous savez allier curiosité, technicité et savoir théorique, pour découvrir de nouveaux phénomènes physiques, d'écoulement complexe sur des systèmes modèles de la matière molle ou présentant un intérêt applicatif, par des mesures et des analyses menées avec finesse et méticulosité, et une approche théorique parfaitement maîtrisée. Bien sûr, tout cela est remarquable, mais ce serait oublier que vous êtes peut-être à

l'origine du Brexit. En effet, invité pour donner une conférence à la BSR, vous vous êtes arrangés pour vous y rendre avec une carte d'identité périmée (là aussi « ça marche beaucoup moins bien ») et vous fûtes ainsi inexorablement refoulé à la frontière, laissant les organisateurs de la conférence légèrement frustrés. De là à penser que BoJo, Liz Truss, le décès de la reine... tout ça serait un peu de votre faute ?

Nonobstant cet errement géopolitique, une autre qualité qui vous est reconnue, c'est la générosité, vous ne comptez pas votre temps passé pour transmettre. Par exemple, vous venez juste de prendre la direction du département de physique avec les problèmes afférents, alors que vous venez juste d'être nommé à l'IUF senior et que vous auriez pu vous consacrer à vos recherches. Vous savez promouvoir l'esprit de groupe, qui favorise l'intégration des étudiants, et votre bureau reste toujours ouvert aux étudiants en quête de futur, qui vous reconnaissent une capacité à rendre simple tout ce que vous expliquez.

Enfin, au-delà de vos qualités de chercheur et de professeur, vous possédez l'humilité d'avancer pour ce qui vous passionne et pour donner autour de vous, a fortiori sans rechercher la reconnaissance. Mais j'espère que vous allez quand même accepter de recevoir le prix Maurice Couette... !...

... que nous sommes heureux de vous remettre au nom du GFR et de ThermoFisher.

Editorial

Voici un numéro de votre revue préférée entièrement placé sous le signe de la jeunesse !

Tout d'abord, comme il est de tradition dans le numéro de décembre, nous publions les résumés étendus des travaux des quatre candidats au prix de thèse du GFR. Petite particularité cette année : le jury n'a pu se résoudre à départager les deux meilleurs candidats. Comme cela est déjà arrivé à quelques reprises, le prix de thèse consacre donc cette année deux lauréats ! Cela témoigne de la vitalité de la formation à la rhéologie par la recherche, en France. Les sujets des candidats sont comme toujours très divers et leurs contributions marqueront à n'en pas douter leurs domaines respectifs. Les textes qu'ils ont préparés pour la revue témoignent, en outre, de grandes qualités pédagogiques... leur lecture vous en apprendra beaucoup sur les derniers développements dans des thématiques aussi diverses que les déformations de gouttes après impact, la rhéologie des suspensions denses molles et celle des suspensions non-browniennes, ou encore les problématiques d'adhésion entre films de PTFE.

Nous publions également les résumés des travaux des Journées des Jeunes Rhéologues, organisées à Brest les 22 et 23 juin derniers. Vous pourrez prendre connaissance des thèmes abordés lors des cinq conférences plénières, puis lors des présentations orales proposées par nos jeunes collègues. Le GFR porte une attention toute particulière à ces rencontres, qui sont pour les participants l'une des toutes premières occasions de présenter leurs travaux et de rencontrer leurs pairs. En ces temps de crises, nous savons l'importance de ces moments collectifs ! Merci donc aux organisateurs de l'IRDL et aux participants !

Chères lectrices et chers lecteurs, n'oubliez pas que la revue peut aussi être un espace de valorisation des travaux de vos laboratoires, et en particulier ceux de nos jeunes collègues, au travers de la publication d'articles de recherche. Les articles soumis font l'objet d'un processus de relecture identique à celui des revues indexées : publier dans *Rhéologie* peut donc constituer un excellent exercice pour de jeunes chercheurs. N'hésitez pas à nous faire parvenir vos articles, et à contribuer ainsi à la vitalité de notre revue !

Françoise Berzin
Sylvie Dagréou

Editrices

Prix de thèse 2022 du Groupe Français de Rhéologie

Quatre 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. Pour cette raison et après délibération du Conseil, deux prix de thèse 2022 ont été attribués, à Carole Ann Charles et Nicolas Cuny. Les résumés de ces travaux sont publiés dans les pages suivantes.

Carole Ann CHARLES, Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier
Gouttes et billes sous grande déformation biaxiale : le rôle de la viscosité et de l'élasticité.

Nicolas CUNY, Université Grenoble Alpes
Dérivation de modèles constitutifs : de la microstructure à la rhéologie des suspensions denses molles.

Duncan GILBERT, InPhyNi, Université Côte d'Azur
Rôle des contacts adhésifs et frottants dans la rhéologie des suspensions non-browniennes.

Agathe MOCELLIN, ENSAM, Université Paris Saclay
Adhésion entre films de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) : influence des conditions de fabrication.



Carole Ann Charles recevant son prix des mains d'Alain Ponton et Nicolas Cuny de celles de Rudy Valette, pendant le banquet du Congrès de Rennes (photos Romain Castellani)

Gouttes et billes sous grande déformation biaxiale : Le rôle de la viscosité et de l'élasticité

C-A. Charles

Laboratoire Charles Coulomb, UMR522, Montpellier

Directeur de thèse : C. Ligoure, co-directrice : L. Ramos

Résumé : La compréhension des phénomènes de déformation de gouttes après impact constitue un enjeu considérable pour des secteurs industriels tels que l'impression par jet d'encre, l'application de pesticides, le revêtement par pulvérisation, etc. Pourtant, la description des déformations biaxiales subies par des gouttes de fluides non-newtoniens, pour lesquels les effets de viscosité et d'élasticité jouent un rôle, fait défaut. Pour ces raisons, nous étudions les déformations subies par des gouttes de fluides complexes après impact. Un premier dispositif expérimental s'appuyant sur l'effet Leidenfrost froid, lors duquel une fine couche d'azote s'évapore sous la nappe en expansion, nous permet d'être dans les conditions idéales pour étudier le phénomène d'impact sans dissipation causée par cisaillement. Ces conditions expérimentales simplifiées couplées avec des fluides modèles dont les propriétés viscoélastiques peuvent être ajustées nous ont permis de modéliser la dynamique d'expansion de nappes de fluides newtoniens jusqu'à des viscosités élevées et des fluides de Maxwell dont le temps de relaxation caractéristique est plus grand, plus petit ou comparable au temps caractéristique de l'expérience. Ce modèle s'inspire du mouvement d'un oscillateur harmonique amorti non-linéaire. Nous avons également pu identifier, grâce à nos conditions expérimentales simplifiées, le mode de dissipation associé au processus d'expansion de nappes liquides sur des surfaces répulsives comme étant due à la viscosité extensionnelle biaxiale. La compétition entre les effets de cette viscosité extensionnelle biaxiale et de la viscosité due au cisaillement est évaluée ensuite grâce à un deuxième dispositif expérimental plus pragmatique. Dans ce cas, les gouttes sont impactées sur de petites surfaces solides de tailles variables. Nous nous intéressons aussi à l'émergence et à la dynamique du bourrelet entourant une nappe visqueuse en expansion. Nous présentons des mesures directes du champ d'épaisseur de la nappe qui permettent de mesurer les évolutions temporelles de la forme et du volume du bourrelet. Un modèle analytique est développé pour prédire la vitesse de remplissage du bourrelet.

Mots-clés : Rhéologie, Physico-chimie, Hydrodynamique

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

L'étude et la compréhension du comportement de fluides non-newtoniens lors d'écoulements complexes combinant un ou plusieurs modes de dissipation constituent un challenge dont la résolution est pourtant cruciale dans certaines applications industrielles. L'écoulement durant la déformation d'une goutte suite à son impact sur une surface fait partie de ces écoulements complexes et est omniprésent dans notre vie de tous les jours et dans des domaines tels que l'impression par jet d'encre, le revêtement par pulvérisation, la pulvérisation de pesticides... L'étude des impacts de gouttes a fasciné les scientifiques depuis des siècles mais ce n'est qu'après l'émergence de l'imagerie à haute vitesse que celle-ci a connu un vrai essor [1]. La majeure partie des études sur les impacts de gouttes concerne les fluides newtoniens [2]. Les études sur les impacts de gouttes de fluides viscoélastiques, bien que plus pertinentes dans de nombreuses applications, sont cependant moins nombreuses. La goutte, lorsqu'elle

entre en contact avec une surface après avoir accumulé de l'énergie cinétique lors de sa chute, est violemment déformée en un disque qui s'étend radialement jusqu'à atteindre un diamètre maximum. Le disque peut alors rester étendu ou se rétracter selon la quantité d'énergie restituée après l'impact. Une partie de la nappe peut même être éjectée sous forme de gouttes par déstabilisation du bourrelet qui l'entoure, pour les fluides très peu visqueux et de grandes vitesses d'impact. Dans certaines situations, la goutte peut même rebondir de la surface. Le diamètre maximal atteint par la nappe en expansion est défini par l'énergie stockée sous forme d'énergie élastique de surface et de volume et l'énergie perdue par dissipation. La façon dont la dissipation doit être prise en compte est encore sujet à débat. Nous avons proposé deux approches expérimentales afin d'élucider ce problème. Dans une première partie, nous impactons les gouttes sur une surface répulsive, de sorte que la composante de cisaillement dans la dissipation visqueuse soit nulle ou négligeable. Cette surface est obtenue à l'aide de l'effet Leidenfrost

froid en impactant la goutte sur une fine couche d'azote liquide recouvrant une plaque de quartz et qui, en s'évaporant lors de l'impact, procure à la nappe des conditions idéales de glissement et de non-mouillage. Dans une seconde partie, les gouttes sont impactées sur de petites surfaces de tailles variables dans le but d'augmenter progressivement la contribution $\bar{t}(z) = \frac{3H(z)W(z)dZ}{\alpha Q}$ du cisaillement à la

dissipation visqueuse. En effet, la nappe en contact avec la surface de la cible subit à la fois les dissipations dues au cisaillement et à l'extension biaxiale. Ceci n'est pas le cas de la partie de la nappe hors de la cible qui ne subit pas de cisaillement. Ces deux configurations expérimentales sont d'abord utilisées avec des fluides newtoniens pour évaluer l'effet de la dissipation visqueuse sans élasticité de volume. Ensuite, les effets combinés de la viscosité et de l'élasticité de surface et de volume sont étudiés à l'aide de fluides viscoélastiques rhéo-fluidifiants et de Maxwell.

2. Dissipation visqueuse biaxiale extensionnelle dans une nappe en expansion libre

Des nappes liquides sont produites par l'impact, sur une fine couche d'azote liquide, de gouttes de fluides newtoniens de différentes viscosités et de solutions d'oxyde de polyéthylène (PEO) (Fig. 1).

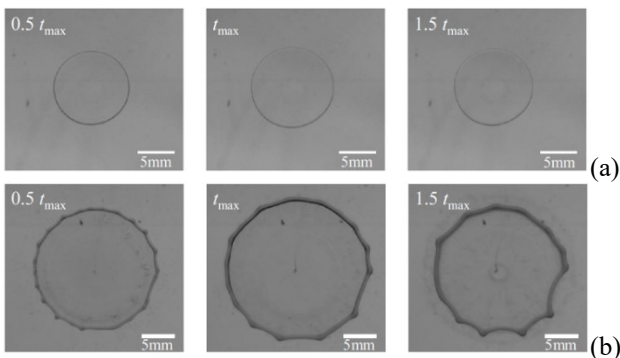


Figure 1. Image de la nappe à différents temps lors de son expansion et rétraction pour (a) une huile de silicone ($\eta = 658$ mPa.s) ; expansion maximale atteinte à $t_{max} = 5,22$ ms et (b) une solution de PEO ($C = 0,6$ wt% et $\eta_0 = 628$ mPa.s) ; expansion maximale atteinte à $t_{max} = 5,02$ ms.

Les expériences montrent l'existence de deux régimes d'expansion : un régime capillaire, dans lequel l'expansion maximale de la nappe est déterminée par la tension de surface et ne dépend pratiquement pas de la viscosité, et un régime visqueux, dans lequel l'expansion maximale décroît fortement avec la viscosité. L'expansion maximale des nappes produites à partir des solutions de PEO est nettement supérieure à celle des fluides newtoniens de même

viscosité de faible cisaillement (Fig. 2a). Nous montrons que les données expérimentales pour les deux types de fluides peuvent être regroupées en traçant le facteur d'expansion maximale en fonction d'un nombre d'Ohnesorge effectif, prenant en compte la viscosité biaxiale extensionnelle :

$$Oh_B^{eff} = \frac{\eta_B^{eff}}{\sqrt{\rho\gamma d_0}} \quad (1)$$

avec η_B^{eff} la viscosité biaxiale extensionnelle effective, ρ la densité, γ la tension de surface et d_0 le diamètre initial de la goutte (Fig. 2b).

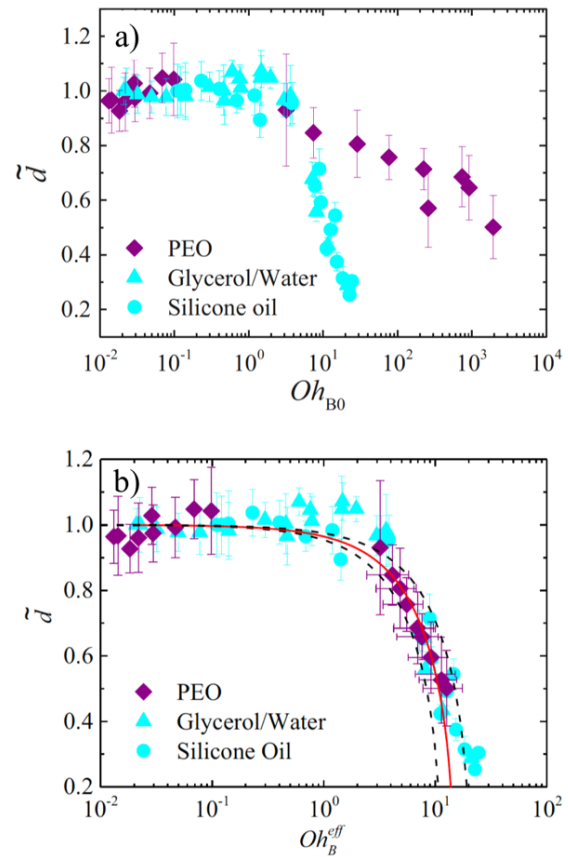


Figure 2. Facteur maximal d'expansion normalisé en fonction (a) du nombre d'Ohnesorge biaxial extensionnel prenant pour viscosité $6 \eta_0$ et (b) du nombre d'Ohnesorge biaxial extensionnel effectif.

Pour les fluides newtoniens, cette viscosité biaxiale extensionnelle est égale à six fois la viscosité de cisaillement (rapport de Trouton). Les fluides non-newtonien, quant à eux, sont caractérisés par une viscosité biaxiale extensionnelle dépendant du nombre de Weissenberg, $Wi = \dot{\epsilon}\tau_0$, avec $\dot{\epsilon}$ le taux de déformation et τ_0 le temps de relaxation. Cette viscosité est quantitativement cohérente avec les résultats expérimentaux et théoriques rapportés dans la bibliographie dans le cas de déformations extensionnelles biaxiales de liquides polymériques [3, 4].

Nous avons, dans ce chapitre qui fait l'objet d'une publication [5], démontré que la dissipation principale dans une nappe en expansion sur une surface répulsive vient de la déformation biaxiale extensionnelle de celle-ci. Nous avons fourni une prédiction d'échelle permettant de prédire l'expansion maximale atteinte par la nappe grâce au nombre d'Ohnesorge biaxial extensionnel. Nous montrons que la viscosité extensionnelle biaxiale d'un fluide rhéo-fluidifiant peut être facilement évaluée grâce au facteur d'expansion maximal d'une nappe libre en expansion. En effet, cette viscosité correspond à la viscosité biaxiale extensionnelle d'un fluide newtonien ayant le même facteur d'expansion maximale normalisé.

3. Effets viscoélastiques et élastocapillaires lors d'impacts de gouttes sur une surface répulsive

Dans cette partie, qui fait également l'objet d'une publication [5], nous profitons des conditions expérimentales simplifiées de notre premier dispositif et modélisons l'expansion de nappes de fluides newtoniens avec des viscosités s'étalant sur trois ordres de grandeur et de nappes de fluides de Maxwell dont le nombre de Deborah $De = \frac{\tau_0}{t_{max}}$ est

plus petit, similaire, ou plus grand par rapport à l'unité. Ces nappes sont produites par l'impact de gouttes à plusieurs vitesses d'impact, allant de 1,5 à 5 m/s. Leur facteur d'expansion maximal β_{max} et le temps pour atteindre l'expansion maximale t_{max} sont montrés en fonction de la vitesse d'impact dans la Figure 3.

Nous montrons que le mouvement d'expansion de ces nappes peut être approché par le mouvement d'un oscillateur harmonique amorti non-linéaire à condition d'utiliser les paramètres rhéologiques pertinents. En effet, il est important de considérer le module élastique et la viscosité des fluides de Maxwell à une fréquence pertinente, qui correspond au taux d'expansion de la nappe moyenné au cours du temps. La fréquence angulaire de notre oscillateur dépend à la fois de la tension de surface et du module élastique du fluide considéré. Le coefficient d'amortissement visqueux, quant à lui, dépend de la viscosité biaxiale extensionnelle et n'est pas constant en raison de sa dépendance avec $d(t)$, le diamètre de la nappe au temps t . Nous obtenons une prédiction du diamètre maximal atteint par la nappe, d_{max} , et du temps pour atteindre ce dernier, t_{max} , avec une erreur relative de 25% (Fig. 4). Ce qui est remarquable, en considérant l'étendue du panel d'échantillons concerné ainsi que l'absence de paramètre ajustable dans le modèle.

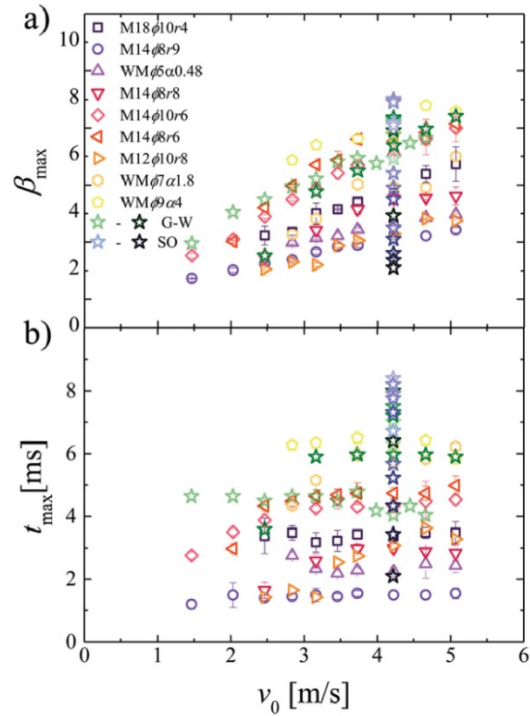


Figure 3. (a) Facteur d'expansion maximale et (b) temps pour atteindre l'expansion maximale en fonction de la vitesse d'impact pour les fluides de Maxwell (M = microémulsion, WM = wormlike micelles) et les huiles de silicone (SO) et mélanges d'eau et glycérol (G-W). Les fluides newtoniens sont principalement impactés à une vitesse d'impact ($v_0 = 4,2$ m/s).

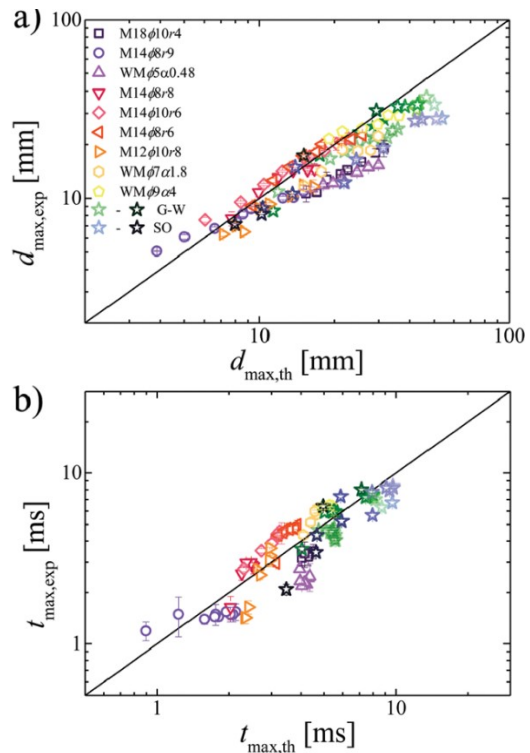


Figure 4. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques obtenues grâce au modèle d'oscillateur harmonique amorti non-linéaire pour (a) le diamètre maximal de la nappe et (b) le temps nécessaire pour l'atteindre. Les lignes noires correspondent à $x = y$.

4. Compétition entre dissipation visqueuse de cisaillement et biaxiale extensionnelle lors de l'expansion de nappes liquides

Les conditions expérimentales simplifiées telles que présentées dans les sections 2 et 3 sont rarement retrouvées en situations réelles. Des conditions plus réalistes peuvent être reproduites en réalisant les impacts sur des surfaces solides planes. Les impacts de gouttes sur des surfaces solides de taille beaucoup plus grande que la goutte ont été largement étudiés [2]. Nous choisissons d'étudier les impacts sur des cibles de taille comparable à celle de la goutte [6] (Fig. 5). Cette situation reproduit, par exemple, le procédé d'impression par jet d'encre où les gouttes d'encre sont projetées sur du papier dont la taille des rugosités est comparable au diamètre de la goutte. Lorsque la goutte impacte la cible, la partie de la nappe qui s'étend hors de la cible ne subit pas de cisaillement et est sujette aux dissipations visqueuses dues à l'extension biaxiale. La partie de la nappe en contact avec la surface de la cible doit satisfaire les conditions de non-glissement et subit donc aussi des dissipations visqueuses de cisaillement.

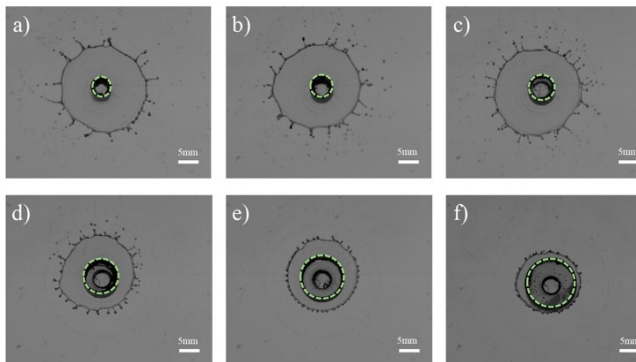


Figure 5. Images d'impact de glycerol/eau ($\eta = 1,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) à expansion maximale sur des cibles de diamètres (a) 5 mm, (b) 6 mm, (c) 7 mm, (d) 9 mm, (e) 11 mm, (f) 13 mm. Les barres d'échelles font 5 mm. Les cercles verts pointillés délimitent la cible.

Avec ce dispositif expérimental, nous étudions les impacts de fluides newtoniens et rhéofluidifiants. Dans un premier temps, la compétition entre la dissipation visqueuse de cisaillement et biaxiale extensionnelle est évaluée en gardant le même ratio entre la taille de la cible et de la goutte. Ce travail fait l'objet d'une publication [7] et montre que les deux sources de dissipation restent du même ordre de grandeur pour les fluides newtoniens et différent grandement dans le cas de fluides viscoélastiques rhéofluidifiants (Fig. 6). Pour ce type de fluides, l'expansion maximale est gouvernée par la dissipation visqueuse biaxiale extensionnelle. Ceci s'explique par le fait que le comportement fluidifiant

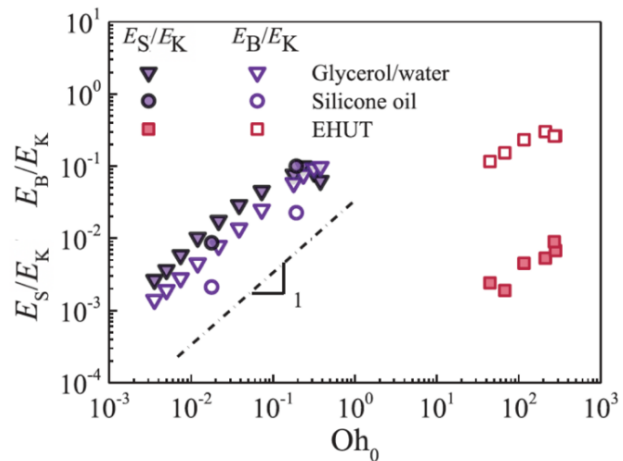


Figure 6. Ratios de l'énergie de dissipation en cisaillement E_S et en extension biaxiale E_B avec l'énergie cinétique E_K , en fonction du nombre d'Ohnesorge.

de ces fluides dépend fortement du type de déformation puisque leur viscosité non-linéaire évolue différemment avec le taux de déformation en cisaillement et en extension biaxiale, ce qui n'est pas le cas des fluides newtoniens. Il résulte de ces travaux que le ratio entre les deux types de dissipation est fortement dépendant de la taille de la cible. Pour cette raison, nous avons étudié l'effet de la taille de la cible sur l'expansion de nappes à l'aide de cibles de tailles différentes (Fig. 5). Nous proposons une prédiction analytique pour le diamètre maximal atteint par la nappe basée sur une balance d'énergie et montrons que le diamètre maximal est fonction de $Oh_{eff}(d_T/d_0)^4$, avec Oh_{eff} , un nombre d'Ohnesorge effectif prenant en compte le caractère rhéofluidifiant des fluides viscoélastiques considérés et d_T le diamètre de la cible.

5. Étude du bourrelet autour de nappes visqueuses en expansion

Profitant des conditions expérimentales favorables du Leidenfrost froid, nous mesurons le profil d'épaisseur de nappes visqueuses par transmission de lumière, pour ensuite nous concentrer sur la forme et le volume du bourrelet entourant celle-ci. Nous montrons que la forme adoptée par le bourrelet est loin du tore de révolution à section circulaire usuellement présumé. Le volume du bourrelet évolue linéairement avec le temps et le taux de remplissage dépend faiblement de la viscosité (Fig. 7).

Par la suite, nous prédisons la vitesse de remplissage du bourrelet à partir de la conservation de la masse et du mouvement, en bon accord avec les valeurs expérimentales (Fig. 8).

Finalement, cette approche nous permet de définir également un critère pour l'apparition du bourrelet

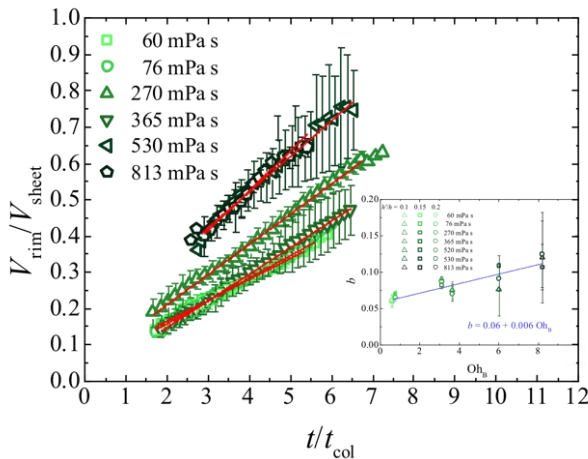


Figure 7. Volume du bourrelet normalisé par le volume de la nappe en fonction du temps normalisé. L’encart représente le taux de remplissage non-dimensionnel en fonction du nombre d’Ohnesorge.

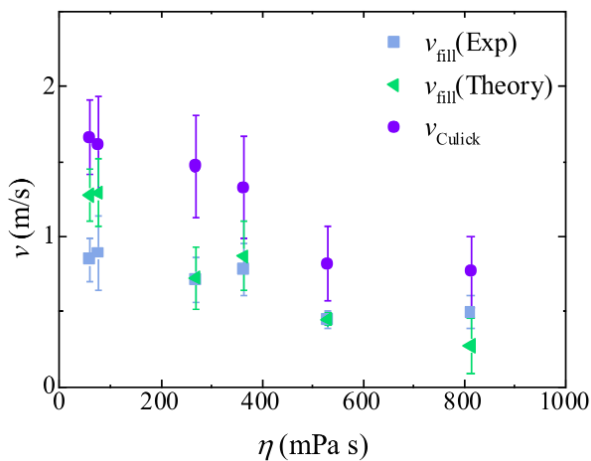


Figure 8. Comparaison de la vitesse de remplissage du bourrelet théorique et de la vitesse de Culick avec la vitesse de remplissage expérimentale du bourrelet.

proportionnel au taux de déformation et au temps visqueux.

6. Conclusion et perspectives

Cette thèse étudie l’expansion dynamique de nappes de fluides viscoélastiques après impact, dans le but de mieux comprendre et évaluer les rôles de l’élasticité de volume, de la tension de surface et de la viscosité, ainsi que les différents modes de dissipation impliqués dans le phénomène d’expansion. De plus, l’évolution du bourrelet bordant la nappe a été analysée.

Globalement, ce travail a permis d’établir le mécanisme de dissipation dans les nappes liquides en expansion sur un coussin d’azote gazeux et sur des cibles de tailles différentes. Nous montrons que le processus de dissipation pertinent pour une nappe liquide en expansion libre sur une surface répulsive est la dissipation visqueuse biaxiale extensionnelle. Une analyse plus fine du phénomène pourrait être faite en considérant également d’autres mécanismes de dissipation, négligés dans ces travaux, tels que les effets de bord, la compression du gaz sous la nappe, ou la recirculation du fluide dans le bourrelet. Néanmoins, ce travail offre une approche prometteuse vers un nouveau type de rhéomètre biaxial extensionnel, capable de mesurer des valeurs rhéologiques de fluides viscoélastique en écoulement purement biaxial extensionnel ou mixte, à des taux de déformation généralement non-accessibles par les rhéomètres classiques mais pertinents pour les procédés industriels.

7. Références

- [1] Thoroddsen, S.T., Etoh, T.G., Takehara, K., High-speed imaging of drops and bubbles, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 40, 257 (2008).
- [2] Josserand, C., Thoroddsen, S.T., Drop impact on a solid surface, *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 48, 365–391 (2016).
- [3] Walker, L.M., Moldenaers, P., Berret, J.F., Macroscopic response of wormlike micelles to elongational flow, *Langmuir*, 12, 6309 (1996).
- [4] Venerus, D.C., Mick, R.M., Kashyap, T., Equibiaxial elongational rheology of entangled polystyrene melts, *J. Rheol.*, 63, 157 (2019).
- [5] Louhichi, A., Charles, C.-A., Phou, T., Vlassopoulos, D., Ramos, L., Ligoure, C., Biaxial extensional viscous dissipation in sheets expansion formed by impact of drops of Newtonian and non-Newtonian fluids, *Phys. Rev. Fluids*, 5, 053602 (2020).
- [6] Rozhkov, A., Prunet-Foch, B., Vignes-Adler, M. Impact of water drops on small targets. *Phys. Fluids*, 14, 10, 3485–3501 (2002).
- [7] Louhichi, A., Charles, C.-A., Arora, S., Bouteiller, L., Vlassopoulos, D., Ramos, L., Ligoure, C., Competition between shear and biaxial extensional viscous dissipation in the expansion dynamics of Newtonian and rheo-thinning liquid sheets, *Phys. Fluids*, 33 (7), 073109, (2021).

[Abridged English version]

Drops and beads under large biaxial deformation: the role of viscosity and elasticity.

Comprehending the deformation of drops upon impact constitutes a major challenge for industrial sectors such as ink-jet printing, pesticide application, spray coating, etc. For this reason, we study the biaxial deformation of drops of Newtonian, rheo-thinning and Maxwell fluids following their impact. First, viscous drops are impacted on a surface covered by a thin layer of liquid nitrogen, which by its evaporation creates the ideal non-wetting and slip conditions provided by the cold Leidenfrost effect (Fig. 1). In these experimental conditions, we identify two regimes: a capillary regime where the maximal diameter reached by the sheet, d_{max} , does not depend on the viscosity of the fluid and a viscous regime where d_{max} decreases as the viscosity increases (Fig. 2). This decrease is due to the viscous dissipation taking place during the sheet extension. The dissipation is governed by the biaxial extensional viscosity. For polymer solutions, the biaxial extensional viscosity considers the rheo-thinning nature of the fluid. In the same experimental conditions, we also impact viscoelastic Maxwell fluids (Fig. 3). A non-linear damped harmonic oscillator model predicts the maximal diameter, d_{max} , reached by the sheet as well as the time t_{max} needed to reach d_{max} . Good quantitative agreement is found between experiments and theory for Newtonian fluids of various viscosities and Maxwell fluids with characteristic relaxation times smaller, larger or comparable to the characteristic time of the experiment t_{max} (Fig. 4). In a second part of this work, the drops are impacted on small solid surfaces (Fig. 5), named targets, complicating the flow field undergone by the sheet. The part of the sheet in contact with the target is subjected to shear, and shear viscous dissipation develops. On the other hand, the part expanding freely outside of the target only suffers dissipation caused by the biaxial extensional deformation of the sheet. We predict the maximum expansion factor of the sheet as a function of the relevant viscosity by evaluating quantitatively the viscous dissipation due to shear and biaxial extensional deformations (Fig. 6). We finally show a correlation between the maximal diameter reached by the sheet and the target size. Once again, the importance of considering the rheo-thinning behavior of the polymer solutions to rationalize the experimental results is emphasized. We then investigate the emergence and dynamics of the rim formed at the free edge of an expanding viscous sheet. We provide direct measurements of the sheet thickness field, allowing the measurement of the time evolution of the shape and volume of the rim (Fig. 7). We develop an analytical model, which predicts the filling velocity of the rim. We identify and compare the relative importance of the contributions due to surface tension, inertial forces, and viscosity to the filling velocity. We show that the contribution of the inertial forces cannot be neglected. We find a good quantitative agreement between the experimental and theoretical values for the filling velocity (Fig. 8). Finally, we show the existence of a criterion for the emergence of the rim which is proportional to the deformation rate and the viscous time.

Dérivation de modèles constitutifs : de la microstructure à la rhéologie des suspensions denses molles

N. Cuny

Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, Université Grenoble Alpes

Directeurs de thèse : Eric Bertin et Romain Mari

Résumé : Cette thèse s'intéresse à la dérivation de modèles constitutifs pour décrire la rhéologie des suspensions denses molles en partant de l'échelle microscopique des particules composant ces systèmes. Nous avons développé une démarche originale permettant d'obtenir une équation fermée sur le tenseur des contraintes à l'échelle macroscopique à partir de la dynamique des entités constitutives de la suspension à l'échelle microscopique. Cette méthode a tout d'abord été appliquée au cas de suspensions denses molles au-dessus de leur densité de jamming, pour lesquelles le modèle ainsi obtenu décrit un comportement de fluide à seuil de Bingham. Ce modèle reproduit par ailleurs un certain nombre de propriétés rhéologiques non-triviales des suspensions au-dessus du jamming et permet de les expliquer par des mécanismes simples au niveau de la microstructure du système. Nous avons également appliqué cette dérivation au cas de suspensions denses molles en-dessous de leur densité de jamming et montré que le modèle ainsi obtenu capture bien le caractère rhéofluidifiant de celles-ci.

Mots-clé : Rhéologie, Suspension dense molle, Fluide à seuil, Microstructure, Modèle constitutif

1. Introduction

Les suspensions denses molles, telles que les suspensions de microgel par exemple, couvrent un large spectre de matériaux composés d'un grand nombre d'entités molles et élastiques en suspension dans un fluide newtonien. Bien que la nature des entités constituant ces suspensions puisse être très diverse (particules, gouttes, bulles, etc.), ces dernières partagent toutes des propriétés rhéologiques communes, se comportant comme des fluides rhéofluidifiants en-dessous de leur densité de jamming et comme des fluides à seuil au-dessus de celle-ci, où elles demeurent solides tant que la contrainte ne dépasse pas un certain seuil et s'écoulent selon une loi d'Herschel-Bulkley une fois que le seuil est dépassé.

L'obtention d'un modèle constitutif permettant d'exprimer la dynamique du tenseur des contraintes en fonction de la déformation du matériau revêt une importance cruciale afin de décrire le comportement rhéologique de ces matériaux et le comprendre. La plupart des modèles constitutifs actuels, s'ils permettent une bonne description du comportement rhéologique de ces matériaux, demeurent des modèles phénoménologiques, fondés sur des considérations d'invariance et de symétrie. Par ailleurs, bien qu'ils soient généralement motivés par une image microscopique du système, ils ne font pas apparaître dans les paramètres dont ils dépendent de relation directe avec l'échelle microscopique des entités constitutives. Durant cette thèse, nous avons développé une approche

permettant de dériver un modèle constitutif 2D directement à partir de la dynamique microscopique de ces entités constitutives.

Les deux premières parties du manuscrit de thèse présentent cette méthode dans le cas des suspensions denses molles au-dessus de leur densité de jamming. La troisième partie du manuscrit est consacrée à l'étude du modèle constitutif ainsi obtenu et de la rhéologie qu'il prédit pour différents protocoles et différentes géométries d'écoulement. Enfin, nous reprenons dans une dernière partie la dérivation développée dans le cas de suspensions denses molles en-dessous de leur densité de jamming et montrons que le modèle obtenu permet de décrire un fluide rhéofluidifiant.

2. Dérivation au-dessus du jamming

Nous considérons un modèle minimal 2D de suspension de N particules, représentées par des disques mous de rayon a , immergées dans un fluide visqueux. La densité en particule ρ est supposée constante, homogène et supérieure à la densité de jamming. La dynamique du système est athermique (pas de mouvement brownien) et surarmortie (pas d'inertie). Les disques interagissent uniquement à travers des forces de contact répulsives et radiales, dépendant uniquement de la position relative des particules. Les interactions hydrodynamiques entre particules sont négligeables (effet d'écrantage). La déformation externe imposée au système génère un champ de vitesse \mathbf{u}^∞ considéré comme n'étant pas

affecté par la présence des disques et dont le gradient est homogène. Les particules sont cependant sensibles à la présence du fluide et subissent de sa part une traînée visqueuse. Dans ce modèle minimal, la dynamique d'une particule correspond donc à l'équilibre entre la traînée visqueuse exercée par le fluide sur cette particule et les forces de contact exercées par les autres particules en contact avec celle-ci.

Suivant un raisonnement classique de physique statistique, il est possible d'associer à cette dynamique une équation d'évolution pour la fonction de corrélation de paire g du système. Cette dernière n'est pas fermée et fait apparaître, en particulier, la fonction de corrélation à trois corps du système, notée g_3 . Il est possible de transformer l'équation sur g en une équation sur le tenseur des contraintes Σ en utilisant la relation du Viriel :

$$\Sigma = \frac{\rho^2}{2} \int (\mathbf{r} \otimes f(\mathbf{r}))g(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (1)$$

où $f(\mathbf{r})$ est la force de contact exercée sur une particule par une particule séparée d'un vecteur distance \mathbf{r} . Ce faisant, l'équation obtenue sur Σ n'est toujours pas fermée puisqu'elle fait apparaître des tenseurs définis comme des intégrales de g et g_3 ne pouvant pas être reliés directement à Σ . L'originalité de cette thèse réside dans la proposition d'un jeu d'approximations (motivées par certaines observations numériques) permettant de fermer cette équation sans rompre le lien avec le niveau microscopique.

La première de ces approximations consiste à exprimer g_3 en fonction de g en utilisant la fermeture de Kirkwood, une approximation classique de physique des liquides dont nous avons pu vérifier numériquement la pertinence pour notre système. Cette étape nous permet de réduire le problème de fermeture de l'équation sur Σ à la recherche d'une paramétrisation de g par Σ . Pour obtenir une telle paramétrisation, nous proposons d'approximer la déformation de la couronne de premiers voisins, dans le cas de déformations faiblement anisotropes, par une harmonique d'ordre deux dont l'amplitude et les axes principaux sont déterminés par le tenseur de structure du système :

$$\mathbf{Q} = \frac{\rho^2}{2} \int_{r \leq 2} \left(\mathbf{r} \otimes \mathbf{r} - \frac{r^2}{2} \mathbb{I} \right) g(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2)$$

En considérant que la déformation de l'ensemble du système est homothétique à celle de la couronne de premier voisin, nous obtenons :

$$g(\mathbf{r}) = g_{iso}(r) \frac{r}{1 - \alpha \mathbf{Q} : \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r} \quad (3)$$

avec $g_{iso}(r) = \int_0^{2\pi} \frac{1}{2\pi} g(r, \theta) d\theta$ la partie isotrope de g , α une constante à déterminer par autocohérence en remplaçant g par son expression (3) dans la définition de \mathbf{Q} , $r = |\mathbf{r}|$ et $\mathbf{e}_r = \mathbf{r}/r$. En développant cette expression au premier ordre en \mathbf{Q} , nous obtenons la paramétrisation suivante pour g :

$$g(\mathbf{r}) \approx g_{iso}(r) + \alpha r g'_{iso}(r) \mathbf{Q} : \mathbf{e}_r \otimes \mathbf{e}_r \quad (4)$$

En remplaçant g par cette paramétrisation dans l'équation (1), il est possible de montrer que Σ' , la partie déviatorique du tenseur des contraintes, est proportionnelle au tenseur de structure. L'équation (3) devient ainsi une paramétrisation de g par Σ' et g_{iso} .

La dernière étape pour obtenir une paramétrisation de g par le seul tenseur des contraintes consiste à donner une forme schématique simple à sa partie isotrope :

$$g_{iso}(r) = \frac{A}{r^*} \delta(r - r^*) + H(r - r^*) \quad (5)$$

avec δ la fonction de Dirac et H celle d'Heaviside. Le premier terme approxime ainsi la couronne de premiers voisins par un pic de Dirac en $r^* < 2a$, tandis qu'avec le second nous considérons que la partie isotrope de la fonction de corrélation de paire est plate après r^* . L'amplitude A du pic de Dirac est fixée en considérant qu'en 2D, au-dessus du jamming, la couronne de premiers voisins contient toujours six particules. En utilisant l'équation (1), le paramètre r^* peut être exprimé en fonction de la pression $p = -\text{tr}\Sigma/2$, si bien que la fonction g_{iso} est entièrement déterminée par la pression du système et que la paramétrisation (3) de g ne dépend plus que du tenseur des contraintes. En utilisant cette paramétrisation, il est possible d'exprimer tous les tenseurs apparaissant dans l'équation d'évolution de Σ en fonction de ce dernier. L'équation ainsi obtenue peut enfin être décomposée en une équation sur Σ' couplée à une équation sur p . Dans le régime des faibles taux de déformation, la dynamique de p est rapide par rapport à celle de Σ' et il est possible, dans ce régime, de réduire la dynamique du système à la seule équation d'évolution sur Σ' et de remplacer la pression par une équation d'état la reliant à ϕ , la fraction surfacique en particules du système. Nous obtenons ainsi l'équation constitutive suivante :

$$\dot{\Sigma}' = \kappa \mathbf{E}^\infty + \Omega^\infty : \Sigma' - \Sigma' : \Omega^\infty + [\beta - \xi(\Sigma' : \Sigma')] \Sigma' \quad (6)$$

où \mathbf{E}^∞ et $\mathbf{\Omega}^\infty$ sont respectivement la partie symétrique et antisymétrique de $\nabla \mathbf{u}^\infty$ et κ , β et ξ des coefficients dépendants de ϕ uniquement. Le détail de cette dérivation a fait l'objet d'un article récemment accepté pour publication [1].

3. Rhéologie 2D au-dessus du jamming

Une grande partie de cette thèse est également consacrée à l'étude de la rhéologie prédite par le modèle obtenu précédemment dans différents protocoles de déformation et différentes géométries d'écoulement. Pour ce faire, nous utilisons une paramétrisation simple de $\nabla \mathbf{u}^\infty$ pour les écoulements homogènes 2D faisant apparaître deux paramètres : le taux de déformation $\dot{\gamma}$ associé à l'écoulement et un angle ϕ caractérisant la « forme » de l'écoulement, ce dernier variant de 0 (écoulement extensionnel pur) à $\pi/2$ (écoulement rotationnel pur), le cas $\phi = \pi/4$ correspondant au cisaillement simple. Nous montrons que le modèle que nous avons dérivé décrit bien un fluide à seuil. En effet, dans la limite $\dot{\gamma} \rightarrow 0$, l'état stationnaire du système vérifie l'équation :

$$\Sigma' : \Sigma' = \beta / \xi \quad (7)$$

qui est en 2D l'équation d'un cercle dans le plan $(N_1/2, \sigma)$, avec N_1 la différence de contraintes normales et σ la contrainte de cisaillement. La position du système sur ce cercle en l'absence de déformation dépend de la forme de l'écoulement (Fig. 1).

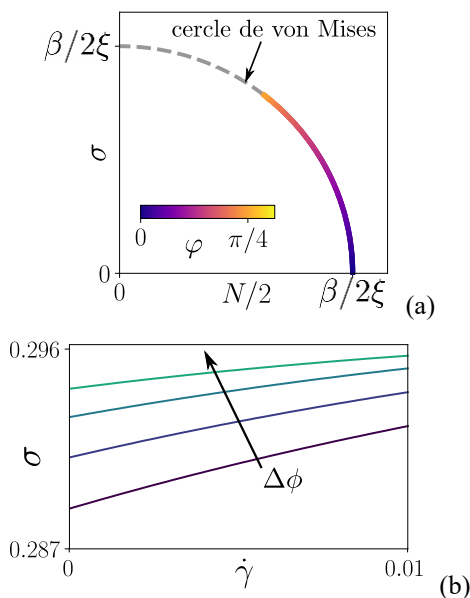


Figure 1. (a) Position du système dans le plan $(N_1/2, \sigma)$ dans la limite $\dot{\gamma} \rightarrow 0$ en fonction du paramètre de forme ϕ de l'écoulement. (b) Courbes d'écoulement du système en cisaillement simple pour différents écarts au jamming ($\Delta\phi = [1, 2, 3, 4] \times 10^{-2}$).

L'équation (7) implique l'existence d'une contrainte seuil, à la fois sur la contrainte de cisaillement (sauf dans le cas $\phi = 0$) et la différence de contraintes normales et s'interprète comme un critère de plasticité de von Mises. À faibles taux de déformation, l'excès de σ et N_1 par rapport au seuil est linéaire en taux de déformation, là où la plupart des données expérimentales observent une loi d'Herschel-Bulkley avec un exposant proche de 0,5.

Notre modèle reproduit par ailleurs qualitativement un certain nombre de phénomènes rhéologiques non-triviaux observés dans la plupart des suspensions denses au-dessus du jamming, tels que la présence d'un overshoot dans la courbe de charge en contrainte ou l'inversion de contraintes observée après arrêt du cisaillement. Il reproduit également de façon qualitative le comportement d'un fluide à seuil dans un protocole de fluage et certaines de ses prédictions en rhéologie oscillatoire semblent apporter une meilleure compréhension de certains résultats expérimentaux. À chaque fois, la relation de proportionnalité entre Σ' et \mathbf{Q} obtenue lors de la dérivation du modèle nous permet d'expliquer le comportement rhéologique à l'échelle macroscopique par des mécanismes simples à l'échelle microscopique. Nous montrons, en particulier, que pour de faibles taux de déformation une grande partie des phénomènes rhéologiques observés à l'échelle macroscopique peuvent s'expliquer par le fait que la dynamique de l'amplitude de l'anisotropie de la microstructure (liée à la norme de \mathbf{Q}) est bien plus rapide que celle de son orientation (déterminée par l'orientation des axes principaux de \mathbf{Q}). L'étude de la rhéologie de ce modèle a fait l'objet de deux publications [2,3].

4. Dérivation en-dessous du jamming

Dans un dernier temps, nous avons repris notre dérivation dans le cas de suspensions denses molles en-dessous de leur densité de jamming, en adaptant nos approximations à la physique de ces systèmes. La principale différence avec le cas au-dessus du jamming dans la description de la microstructure réside dans le fait que, même pour de faibles taux de déformation, certains des premiers voisins d'une particule ne sont pas en contact avec celle-ci et ne contribuent pas à la contrainte particulière. Cet aspect affecte principalement la paramétrisation de g_{iso} (Eq. 5), le paramètre r^* étant désormais fixé à $2a$, ce qui, combiné avec la paramétrisation (3) de g , assure que les premiers voisins selon l'axe élongationnel de la microstructure sont en-dehors du contact. Le paramètre A , quant à lui, ne peut plus être fixé en considérant que le nombre moyen de premiers voisins est égal à six puisque, en dessous du jamming, le

nombre de premiers voisins dépend fortement de la densité. Pour déterminer A , nous supposons une dépendance linéaire du nombre de voisins avec la fraction surfacique en particules du système. En reprenant les calculs avec cette nouvelle paramétrisation, la fermeture de l'équation sur Σ mène à un nouveau modèle constitutif qui peut être décomposé en une partie tensorielle sur la partie déviatorique du tenseur des contraintes, couplée à une équation scalaire sur la pression particulaire (liée à la trace de Σ) :

$$\dot{\Sigma}' = (\kappa_0 + \kappa_1 p) \mathbf{E}^\infty + \mathbf{\Omega}^\infty \cdot \Sigma' - \Sigma' \cdot \mathbf{\Omega}^\infty + \left[\beta - \frac{\xi}{p} (\Sigma' : \mathbf{E}^\infty) \right] \Sigma' \quad (8)$$

$$\dot{p} = \left(\zeta_0 + \frac{\zeta_1}{p} \right) (\Sigma' : \mathbf{E}^\infty) + \chi \cdot p \quad (9)$$

avec $\kappa_0, \kappa_1, \beta, \xi, \zeta_0, \zeta_1$ et χ des coefficients dépendant uniquement de la fraction surfacique du système. Dans le cas du cisaillement simple, le modèle obtenu permet de décrire un fluide rhéofluidifiant dont la décroissance de la viscosité avec le taux de cisaillement peut être approximée par une loi de Cross.

[1] Cuny, N., Mari, R., Bertin, E. Derivation of a constitutive model for the rheology of jammed soft suspensions from particle dynamics, accepté pour publication dans *J. Stat. Mech.*, arxiv:2102.05524.

[2] Cuny, N., Bertin, E., Mari, R. Dynamics of microstructure anisotropy and rheology of soft jammed suspensions, *Soft Matter*, 18, 328 (2022).

[3] Cuny, N., Mari, R., Bertin, E. Microscopic theory for the rheology of jammed soft suspensions, *Phys. Rev. Lett.*, 127, 218003 (2021).

Rôle des contacts adhésifs et frottants dans la rhéologie des suspensions non-browniennes

D. Gilbert

Institut de Physique de Nice, UMR 7010, Nice

Directrice de thèse : E. Lemaire (CNRS), co-directeur : R. Valette (Mines Paris - PSL)

Résumé : La rhéologie des suspensions est un domaine qui a connu une petite révolution il y a une dizaine d'années. La mise en évidence de contacts solides entre les particules a permis d'ouvrir la voie à de nombreux travaux mêlant notamment rhéologie et tribologie. La présence de rhéofluidification dans les suspensions non-browniennes concentrées est un phénomène qui est souvent observé. L'origine de ce phénomène peut être double, soit il provient de la friction entre les particules qui varie avec la contrainte, soit il provient de la présence d'adhésion. A ce jour, aucune étude n'a permis de mettre en évidence l'impact de l'élasticité des particules sur la rhéofluidification de ces systèmes. Dans ce contexte, je propose dans cette thèse une étude expérimentale de l'impact de la rigidité et de la forme des particules sur la rhéofluidification de suspensions non-browniennes frictionnelles, adhésives ou non-adhésives. Je montre ainsi que le comportement des suspensions de particules molles en absence d'adhésion est comparable à celui des suspensions de sphères rigides frictionnelles dans la limite où la déformation des particules ne contribue pas à l'écoulement. Pour des suspensions de particules cubiques non-adhésives, fabriquées en microlithographie, je montre que la rhéologie est très différente de celle de suspensions de sphères, notamment avec l'apparition à basse fraction volumique d'une forte contribution des contacts. De plus, les fractions volumiques de blocage sont très inférieures à celles de suspensions de sphères rigides. Dans un second temps j'étudie l'impact du module d'élasticité sur la viscosité de suspensions adhésives de particules sphériques de PDMS, fabriquées grâce à un dispositif microfluidique. En comparant le comportement rhéofluidifiant de deux suspensions de particules de modules de Young différents (1,8 et 15 MPa), je montre que, conformément au modèle JKR, la contrainte caractéristique d'adhésion est indépendante du module d'élasticité des particules, tandis que le comportement rhéofluidifiant est d'autant plus marqué que les particules sont molles. Je montre que, aussi bien dans le régime adhésif (*i.e.* pour des contraintes inférieures à la contrainte caractéristique d'adhésion) que dans le régime frictionnel (pour des contraintes très supérieures à la contrainte d'adhésion), la rhéologie peut être prédite à partir des propriétés de contact des particules. Enfin, pour chacun des systèmes précédents, j'effectue des protocoles d'inversion de cisaillement afin de dissocier la contribution des forces de contact de la contribution des forces hydrodynamiques. En outre, ces expériences mettent en évidence pour la première fois la relaxation des forces de contact au moment de l'inversion du sens de l'écoulement qui avait été prédite par des simulations numériques antérieures.

Mots-clés : Rhéologie, Suspensions non-browniennes, Suspensions concentrées, Rhéofluidification, Particules molles, Friction, Adhésion, Inversion de cisaillement, Particules cubiques

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Depuis une dizaine d'années, la découverte de la présence de contacts solides entre les particules dans les suspensions concentrées a permis une bien meilleure compréhension de la rhéologie des suspensions non-browniennes. Notamment, les travaux numériques de Lobry et al. [1] ont permis de mettre en évidence le lien entre variation du coefficient de friction et rhéofluidification dans le cas de suspensions non-browniennes de particules sphériques rigides. Dans ce contexte, mes travaux de thèse ont consisté à assoir les liens existant entre rhéologie et tribologie. Une idée centrale de mes travaux de thèse est de modifier les contacts interparticulaires en faisant varier la rigidité des particules. Dans un premier temps, je me suis

intéressé à l'impact du module d'élasticité sur la rhéologie de suspensions frictionnelles non-adhésives, en commençant par faire varier les propriétés mécaniques de particules de polystyrène en modifiant la température ; ensuite, en utilisant un système de particules sphériques d'hydrogel gonflé. J'ai ensuite considéré le cas plus complexe où, à la friction, s'ajoutent des forces adhésives entre les particules. Pour cela, j'ai fabriqué un système microfluidique permettant de concevoir des particules sphériques de PDMS réticulé que j'ai mises en suspension dans un mauvais solvant afin de faire apparaître des forces d'adhésion entre les particules.

2. Suspensions de particules molles frictionnelles

Je commence par m'appuyer sur les travaux de Lobry

et al. [1] et Arshad et al. [2], qui montrent que, pour une suspension non-brownienne de particules uniquement frictionnelles et faiblement déformables, la rhéofluidification peut être prise en compte en introduisant une fraction volumique de blocage dont la valeur dépend de la contrainte de cisaillement :

$$\eta_s(\mu) = \frac{\alpha_0(\mu)}{\left(1 - \frac{\phi}{\phi(\mu)}\right)^2} \quad (1)$$

Ils montrent également que la variation de la fraction de blocage peut être expliquée par une diminution du coefficient de friction entre particules quand la contrainte augmente et obtiennent ainsi une gamme de variation de $\phi_m(\sigma)$ comprise entre 0,54 et 0,64.

En utilisant un système de particules de polystyrène (Microbeads, TS80), je confirme les conclusions des auteurs à température ambiante. Ensuite, je fais varier les propriétés mécaniques des TS80 en faisant varier la température du rhéomètre entre 20°C et 105°C. Cette variation engendre la modification du module d'élasticité des particules (E) entre 3 GPa et 0,1 GPa, mais aussi de leur contrainte caractéristique de plastification (Y_0). Mes résultats semblent montrer que la prise en compte de ces deux variations permet de prédire la variation de la viscosité des suspensions (Fig. 1).

Je me suis ensuite intéressé à un système à un système de particules encore plus déformables. Pour cela, j'ai choisi de mettre en suspension dans de l'eau des sphères commerciales d'hydrogel réticulé (Aqua-keep) dont le module d'élasticité est d'environ 2,5 kPa, soit un million de fois plus mou que les particules de TS80. Dans ces conditions, au moment du contact entre deux particules, les sphères d'hydrogel sont macroscopiquement déformées. Les résultats des mesures rhéologiques montrent que, dans une certaine gamme de fraction volumique et de contrainte, la suspension se comporte comme une suspension frictionnelle classique, avec notamment $\phi_m(\sigma)$ compris entre 0,54 et 0,64 (Fig. 2). Les grandeurs mécaniques qu'il faut injecter dans le modèle pour ajuster au mieux les données sont cohérentes avec les grandeurs matériau prédites par la bibliographie. Cette conclusion est très forte puisqu'elle implique que le contact déformé entre les particules n'est pas un contact purement lubrifié mais bien un contact frictionnel.

Plus on augmente la fraction volumique et plus on se rapproche de ϕ_m , plus la viscosité globale de la suspension augmente. Cependant, arrivé très proche de ϕ_m , la viscosité ne diverge pas et l'écoulement est

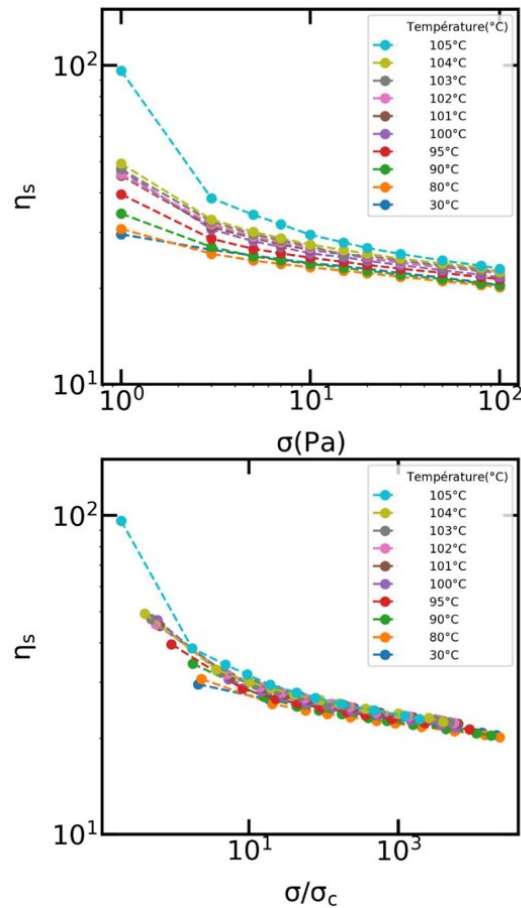


Figure 1. Viscosité de suspensions de TS80 dans l'huile silicone à $\phi = 0,507$ pour des températures de 30°C à 105°C en fonction de la contrainte (a) et de la contrainte normalisée (b).

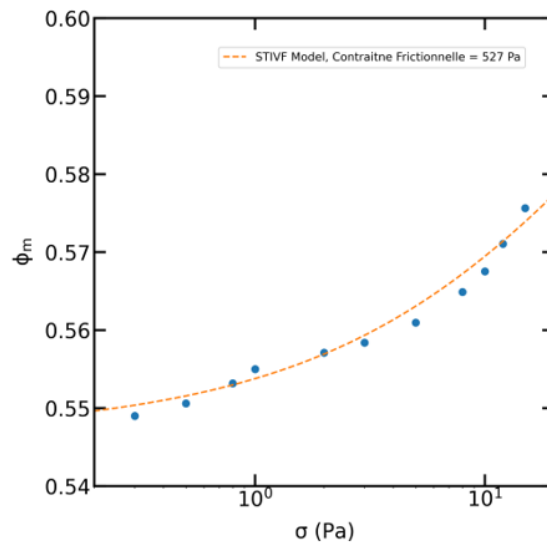


Figure 2. Comparaison entre $\phi_m(\sigma)$ (symboles) et $\phi_m^{Lobry}(\sigma)$ (tirets) pour des suspensions d'Aquakeep.

possible, même pour $\phi > \phi_m$ (Fig. 3). Dans ce régime, la rhéologie est pilotée par la déformabilité des particules. En effet, c'est la capacité des particules d'hydrogel à se déformer sous cisaillement qui leur

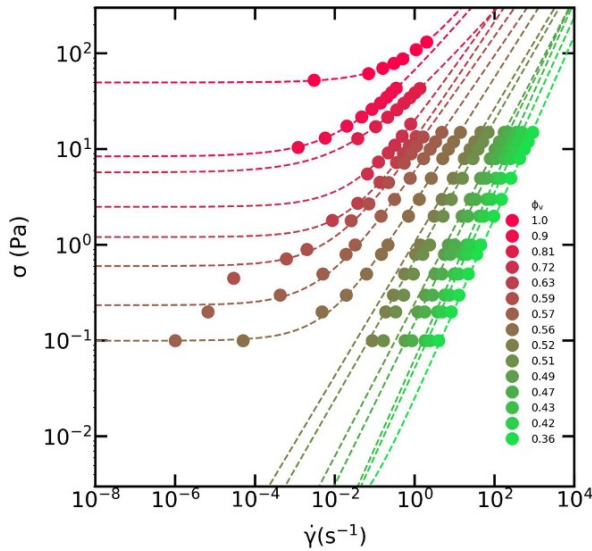


Figure 3. Rhéogrammes pour des suspensions de particules d'Aquakeep dans l'eau

permet de se déplacer les unes par rapport aux autres, même au-delà de la fraction de blocage attendue pour des sphères parfaitement rigides. Les suspensions de particules frictionnelles déformables se comportent donc comme des suspensions frictionnelles de particules rigides tant que leur fraction volumique n'atteint pas la fraction volumique de blocage. Encore une fois, dans ce régime frictionnel, la compréhension de la tribologie du système permet une compréhension complète du comportement rhéologique du système.

3. Suspensions de particules molles frictionnelles et adhésives

Le contact frictionnel n'est pas l'unique type de contact qui peut exister au sein d'une suspension. Un contact adhésif peut aussi avoir lieu au moment de la rencontre entre deux particules. Il se traduit par l'apparition d'une force de rappel qui lutte contre la séparation des particules et qui s'avère indépendante de la surface de contact comme le montrent les travaux de Johnson, Kendall et Roberts [3] :

$$F_{adhésion} = \frac{3}{4} R w_{12} \quad (2)$$

où w_{12} est l'énergie d'adhésion et R le rayon des particules. Des travaux numériques ayant montré que la relation entre les forces interparticulaires et la contrainte de cisaillement était du type $F \approx 6\pi R^2 \sigma$, on en déduit que la présence d'adhésion dans une suspension doit se traduire par l'apparition d'une contrainte caractéristique d'adhésion σ_a qui est inversement proportionnelle au rayon des particules.

Les récents travaux de Richards et al. [4] proposent de modéliser l'adhésion via un système de bi-population de contact adhésif/frictionnel. A faible contrainte, les contacts sont adhésifs puis, à mesure qu'elle augmente et dépasse la contrainte caractéristique d'adhésion, l'aspect adhésif du contact devient négligeable devant l'aspect frictionnel. Cela se traduit, sur la fonction $\phi_m(\sigma)$, par une transition d'une valeur ϕ_{alp} (adhesion loose packing) qui représente la fraction volumique de jamming dans le régime purement adhésif vers ϕ_μ , la fraction volumique de jamming dans le régime purement frictionnel selon l'expression [4] :

$$\phi_m(\sigma) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\sigma_a}{\sigma}\right) \right] (\phi_{alp} - \phi_\mu) + \phi_\mu \quad (3)$$

Les résultats de ces travaux ont fait l'objet d'une publication dans Journal of Rheology [5] et notre article a été sélectionné par l'éditeur, d'abord comme « feature article », puis pour faire la couverture du volume (Fig. 4).

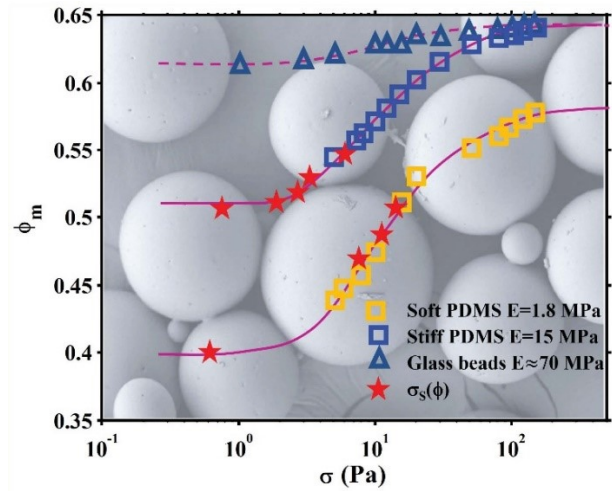


Figure 4. Comparaison de $\phi_m(\sigma)$ pour un système de suspension de particules adhésives de PDMS mou, PDMS dur et billes de verre. En fond, image au microscope à balayage des billes de PDMS mou (Cover, Journal of Rheology 66, 161, 2022).

Pour cette étude, je commence par fabriquer un système microfluidique me permettant de concevoir, à façon, des particules de polydiméthylsiloxane réticulé de modules d'élasticité $E_{mou} = 1,8$ MPa et $E_{dur} = 15$ MPa (PDMS, Sylgard 184). Puis j'étudie la rhéologie de suspensions de ces particules dans du Span80, un mauvais solvant du PDMS qui rend les particules adhésives. Je compare ces résultats avec un système classique de sphères de verre dans un solvant aqueux (Fig. 4). Je montre ainsi que, dans le régime adhésif, la théorie de JKR est respectée pour ce qui est de la contrainte caractéristique d'adhésion. La

différence significative des valeurs de ϕ_{alp} des deux systèmes provient de la différence d'élasticité et j'invite le lecteur à lire l'article pour mieux comprendre.

Dans le régime frictionnel (*i.e.* $\sigma \gg \sigma_a$), les résultats montrent une excellente concordance avec les travaux de Lobry et al. [1]. Les suspensions de billes de PDMS ont donc un comportement rhéologique frictionnel lorsque la contrainte appliquée est très grande devant la contrainte caractéristique d'adhésion. Cet exemple montre à nouveau qu'une caractérisation des propriétés de contact permet de donner une interprétation quantitative du comportement rhéologique des suspensions.

5. Conclusion

Mon étude m'a permis de montrer que l'effet de la rigidité des particules sur la rhéologie d'une suspension non-brownienne s'exprimait de façon très différente selon le caractère adhésif ou frictionnel du contact. Dans le cas purement frictionnel, l'élasticité fait varier la contrainte caractéristique de rhéofluidification en respectant le modèle proposé par Lobry et al. [1]. L'amplitude sur laquelle se fait la variation de la fraction volumique de blocage en passant d'une contrainte tendant vers zéro à une contrainte infiniment grande est indépendante de l'élasticité et ne peut sortir de la gamme 0,54 - 0,64. Dans le cas d'un système adhésif et frictionnel, le régime frictionnel (*i.e.* $\sigma \gg \sigma_a$) suit les mêmes conclusions, mais le régime adhésif montre des caractéristiques différentes. Cette fois-ci, la contrainte caractéristique de rhéofluidification σ_a ne dépend pas du module d'élasticité mais uniquement de l'énergie d'adhésion et de la taille des particules.

A l'inverse, l'amplitude sur laquelle se fait l'évolution de $\phi_m(\sigma)$ varie avec le module d'élasticité, avec notamment une décroissance de ϕ_{alp} quand la rigidité diminue.

Il existe aussi d'autres caractéristiques qui différencient l'élasticité dans les systèmes adhésifs et frictionnel, que mes travaux ont mis en évidence, notamment dans le cas d'une expérience d'inversion de cisaillement, dans laquelle les systèmes adhésifs présentent un « appendice » directement après l'inversion, marqueur de la relaxation des forces de contact élastique.

Références

- [1] L. Lobry, E. Lemaire, F. Blanc, S. Gallier, F. Peters, Shear thinning in non-Brownian suspensions explained by variable friction between particles, *J. Fluid Mech.*, 860, 682–710 (2019).
- [2] M. Arshad, A. Maali, C. Claudet, L. Lobry, F. Peters, E. Lemaire, An experimental study on the role of inter-particle friction in the shear-thinning behavior of non-Brownian suspensions, *Soft Matter*, 17, 6088-6097 (2021).
- [3] K. L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, Surface energy and the contact of elastic solids, *Proc. Royal Soc. London. A.* 324, 301-313 (1971).
- [4] J. A. Richards, B. M. Guy, E. Blanco, M. Hermes, G. Poy, W. C. K. Poon, The role of friction in the yielding of adhesive non-Brownian suspensions, *J. Rheol.*, 64, 405-412 (2020).
- [5] G. Duncan, R. Valette, E. Lemaire, Impact of particle stiffness on shear-thinning of non-Brownian suspensions, *J. Rheol.*, 66, 161-176 (2022).

[Abridged English version]

Role of frictional and adhesive contact on non-Brownian suspension rheology

The rheology of suspensions is an area that underwent a small revolution ten years ago. The demonstration of solid contacts between the particles has paved the way for numerous studies combining rheology and tribology in particular. The presence of shear-thinning in concentrated non-Brownian suspensions is a phenomenon that is often observed. The origin of this phenomenon can be twofold, either it comes from the friction between the particles which varies with the stress, or it comes from the presence of adhesion. To date, no study has demonstrated the impact of particle elasticity on the shear-thinning of these systems. In this context, I propose in this thesis an experimental study of the impact of elasticity and particle shape on the shear-thinning of non-Brownian frictional and frictional-adhesive suspensions. I thus show that soft particles suspension behaviour in the absence of adhesion is comparable to frictional hard-sphere suspension behaviour in the limit where the deformation of the particles cannot contribute to the flow. If so, it seems that the behaviour is driven by the modulus of elasticity and the volume fraction. For suspensions of non-adhesive cubic particles, I show that the rheology is very different from that of spheres suspensions. Particularly with the appearance at low volume fraction of a strong contribution from contacts. In addition, the jamming volume fractions are much lower than those of hard spheres suspensions. Secondly, I study the impact of elasticity on adhesive suspensions of soft particles. I experimentally find a

characteristic adhesion constraint that seems consistent with JKR's theory. In addition, it appears that once the adhesive regime has passed, the suspensions show frictional behaviour. Finally, for each of the previous systems, I perform shear inversion protocols to dissociate the contribution of contact forces from the contribution of hydrodynamic forces. I thus confirm the observations made in steady state. I finish this manuscript by presenting the first experimental observation of the relaxation of the elastic contact forces between particles upon shear reversal. This contribution is positive from the point of view of flow and the viscosity shows a relaxation at very short time following the shear reversal. This gives us access to certain material quantities such as the modulus of elastic particles.

Adhésion entre films de Polytétrafluoroéthylène (PTFE) : influence des conditions de fabrication

A. Mocellin

Laboratoire de Mécanique et Technologie - LMT, ENS Paris-Saclay, CNRS, Univ. Paris-Saclay, 91190 Gif-sur-Yvette

*Laboratoire Procédés et Ingénierie en Mécanique et Matériaux - PIMM, Arts et Metiers Institute of Technology, CNRS, Cnam, HESAM Université, 75013 Paris
Saint-Gobain Research Paris, 93300 Aubervilliers*

Encadrement de thèse : N. Schmitt, G. Régnier, J. Peixinho

Résumé : L'objectif de ce travail est de comprendre les mécanismes d'adhésion entre deux films de PTFE et d'en déduire les paramètres importants pour le soudage des films. Un dispositif expérimental original de pégosité a été développé et a permis l'analyse de l'influence de la température, du temps et de la pression de contact sur les propriétés d'adhésion à l'interface. Le rôle de l'interdiffusion des chaînes dans la phase amorphe du polymère dans l'adhésion est étudié. Une température de contact supérieure à la fusion, facilitant la mobilité des macromolécules, est nécessaire pour obtenir une bonne adhésion. L'augmentation du temps de contact ne montre pas de variation significative de la qualité d'adhésion dans la gamme de temps de contact étudiée. Au-dessus de la fusion, en fonction de la pression de contact, deux modes de rupture sont identifiés. La rupture à l'arrachement est réalisée soit via un décollement interfacial, soit via une fracture du film. Une pression seuil existe entre ces deux modes de rupture : plus le temps de contact est long, plus la pression seuil est basse.

Mots-clé : Polytétrafluoroéthylène, PTFE, Adhésion, Adhérence, Science des polymères, Mécanique de la rupture

[Abridged English version on last page]

1. Introduction

Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère thermoplastique semi-cristallin, ayant une très bonne résistance à la corrosion, une forte stabilité thermique, de très bonnes propriétés d'isolation thermique et un très faible coefficient de friction. Par conséquent, ce matériau est utilisé pour de nombreuses applications; une d'entre elles est la fabrication de films et tissus enduits de PTFE.

En raison de sa masse molaire élevée et de sa haute viscosité à l'état fondu, les films minces en PTFE sont obtenus par dépôts successifs de dispersions sur une matrice qui est ensuite retirée [1, 2]. Des matériaux composites sont fabriqués en soudant ensemble un tissu pris en sandwich entre deux films. Pour des performances optimales, il est crucial de maîtriser au mieux l'adhésion PTFE-PTFE et PTFE-tissu.

Ce travail porte sur un système modèle : deux films de PTFE sans tissu. L'objectif est de comprendre les mécanismes d'adhésion et de quantifier l'effet de la température, du temps et de la pression de contact sur le soudage des films.

2. Dispositif expérimental

Afin d'évaluer l'adhérence entre deux films de PTFE, un test mécanique s'inspirant du test de pégosité [3] et de la théorie du contact de Hertz [4] entre cylindres croisés a été mis en place. Des supports cylindriques et un système d'attache ont été conçus afin d'être placés à l'intérieur du four équipant le rhéomètre (Anton Paar MCR 502) permettant la mesure et le contrôle simultanés de la force normale et de la température (Fig. 1a). Ainsi, une fois les films mis en place sur les supports avec une tension de 2 N, un cycle contrôlé en température et pression en temps est effectué (Fig. 1b). A partir des données enregistrées lors de la phase de décollement, un travail « mesuré » est calculé :

$$W_{mes} = \int_0^{U_{max}} \frac{F}{\frac{\pi}{4}(a_{haut} + a_{bas})^2} dU \quad (1)$$

Avec U l'entrefer entre les deux supports et a le rayon de la zone collée mesuré a posteriori par microscopie optique.

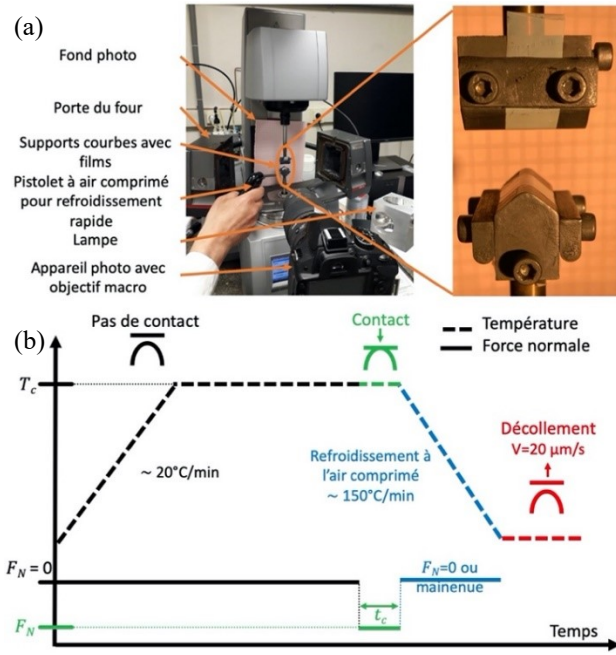


Figure 1. Test de pégoité entre cylindres croisés sur rhéomètre. (a) Montage complet et zoom sur les supports avec les films de PTFE. (b) Protocole expérimental : évolution temporelle de la température et de la force normale.

3. Résultats et discussion

3.1 Effet de la température sur l'adhésion

Des exemples de la force de décolllement en fonction de l'entrefer pour différentes températures de contact T_c sont représentées Figure 2a. Lorsque T_c augmente, la force maximale de décolllement F_{max} augmente (Fig. 2b haut), ainsi que l'entrefer à la rupture. Sur les clichés pris tout au long du décolllement pour $T_c = 375^\circ\text{C}$ (Fig. 2a), les films sont étirés et prennent la forme d'un sablier; cette déformation n'est pas observée pour T_c inférieure à la fusion. Le rayon de la zone collée augmente avec T_c au fur et à mesure que le module élastique en tension des films chute (Fig. 2b milieu). À partir de l'aire sous la courbe (Fig. 2a), le travail mesuré W_{mes} (Eq. (1)) est calculé (Fig. 2b bas) : lorsque T_c augmente, W_{mes} augmente significativement de, 325°C jusqu'à 340°C et 375°C où un plateau semble être atteint ; ce comportement peut être relié à la progression de la fusion du matériau.

Augmenter la force de contact F_N permet d'obtenir des valeurs de F_{max} plus élevées, des zones de contact plus larges et les W_{mes} calculés sont plus élevés pour T_c supérieure à la fusion ; les tendances décrites précédemment sont toujours valides.

3.2 Diffusion de chaînes macromoléculaires

Au-dessus de la fusion, l'interdiffusion des chaînes ou segments macromoléculaires est facilitée. Une

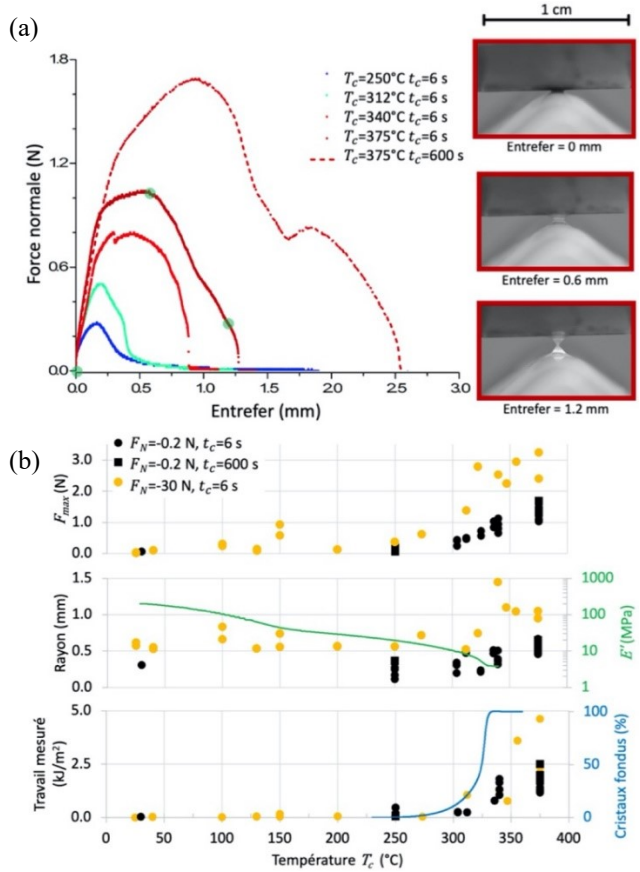


Figure 2. (a) Force de décolllement en fonction de l'entrefer pour $F_N = -0,2\text{ N}$ et différents T_c et t_c . Les images illustrent le comportement du film pour $t_c = 6\text{ s}$ et $T_c = 375^\circ\text{C}$, les points indiquent la position de chaque image sur la courbe de force. (b) Haut : force maximale de décolllement F_{max} ; Milieu : rayon moyen de la surface fracturée et module de stockage en tension ; Bas : travail mesuré et taux de cristaux fondus, en fonction de T_c pour différents t_c et F_N .

interphase plus épaisse peut se former et un meilleur ancrage et une meilleure adhésion peuvent ainsi être obtenus. Ces phénomènes sont dépendants du temps [5].

Expérimentalement, entre $t_c = 6$ et 600 s , les W_{mes} sont très proches : la mobilité de la chaîne de PTFE ne semble pas être significative.

Des essais de rhéologie linéaire en cisaillement sont réalisés sur un pseudo-bulk constitué d'un empilement de 10 films de PTFE. Des disques de $2,5\text{ cm}$ de diamètre sont découpés à l'emporte-pièce et placés dans le rhéomètre équipé d'une géométrie plans parallèles. La température est augmentée, puis maintenue au-dessus de la fusion. Des balayages en déformation ont préalablement été effectués pour déterminer le régime linéaire viscoélastique. A partir de ces échantillons, différents tests sont réalisés. L'évolution des propriétés mécaniques du matériau est obtenue par superposition temps-température [6]

à partir de balayages en fréquence à différentes températures au-dessus de la fusion. Les résultats ne permettent pas de conclure sur la valeur d'un temps de relaxation : celui-ci est supposé très long. Cependant, des mouvements de portions de chaînes sont attendus à une échelle de temps plus faible. Le suivi temporel de l'évolution du module complexe de cisaillement [7] a permis de mettre en évidence l'évolution de la cicatrization aux interfaces sur un empilement de films de PTFE.

3.3 Différents mécanismes de rupture au-dessus de la fusion

L'effet de la pression de contact avant arrachement est évalué dans les conditions de meilleure adhésion obtenues précédemment. Pour, différentes valeurs de F_N de -0,2 à -40 N, conduisant $T_c = 375^\circ\text{C}$ à des pressions de 0,2 à 16 MPa, sont explorées pour $t_c = 6$ et 600 s. Un trou peut être formé sur le film inférieur : l'adhésion est suffisante pour conduire à la fracture du film ; ou bien le décollement a lieu à l'interface entre les deux films. Ces différents modes de rupture sont représentés Figure 3 par des symboles vides en cas de fracture du film ou par des symboles pleins en cas de décollement interfacial. Pour les deux valeurs de t_c , la transition entre les deux modes de rupture se produit autour de 5,5 MPa pour $t_c = 6$ s et autour de 1,3 MPa pour $t_c = 600$ s. Cette pression seuil est plus faible lorsque t_c est long, traduisant un possible écoulement dans la zone de contact.

4. Conclusions

Un dispositif expérimental original de pégiosité a été développé et a permis l'analyse de l'influence de la température, du temps et de la pression de contact sur les propriétés d'adhésion à l'interface entre deux films de PTFE. Le rôle de l'interdiffusion des chaînes dans la phase amorphe dans l'adhésion a été étudié. Une température de contact supérieure à la fusion, facilitant la mobilité des macromolécules, est nécessaire pour obtenir une bonne adhésion. L'augmentation du temps de contact ne montre pas de variation significative de la qualité d'adhésion dans la gamme de temps de contact étudiée. Au-dessus de la fusion, en fonction de la pression de contact, deux modes de rupture sont identifiés. La rupture est réalisée soit via un décollement interfacial, soit via une fracture du film. Une pression seuil existe entre ces deux modes de rupture : plus le temps de contact est long, plus la pression seuil est basse.

Remerciements

Saint-Gobain et l'ANRT sont remerciés pour le soutien apporté à ce projet.

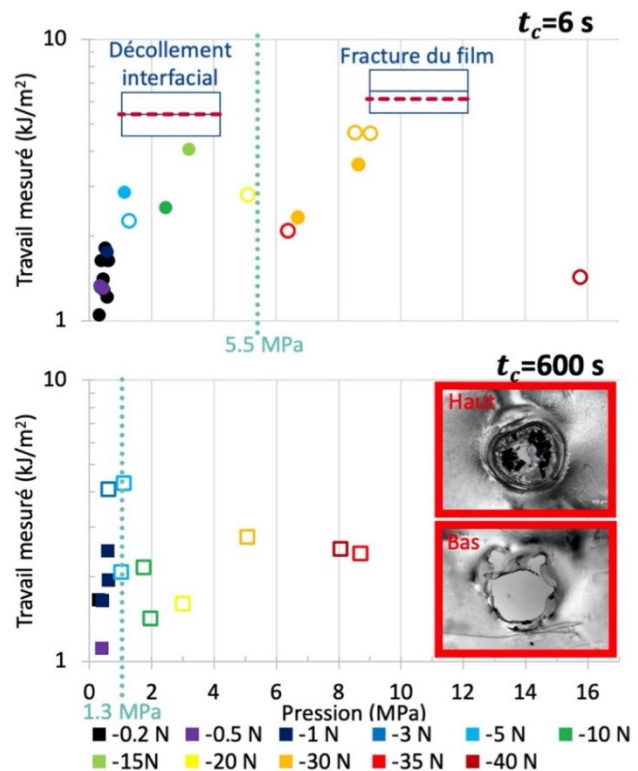


Figure 3. Évolution du travail mesuré en fonction de la pression de contact pour $t_c = 6$ s (haut) et $t_c = 600$ s (bas) pour $T_c = 375^\circ\text{C}$. Les échantillons troués sont représentés par des symboles ouverts. La pression seuil entre un décollement interfaciale et la fracture du film est plus faible pour $t_c = 600$ s.

Références

- [1] Drobny J.G. *Technology of fluoropolymers*. CRC Press, Boca Raton (2009).
- [2] Ebnesajjad S. *Fluoroplastics, volume 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics the Definitive User's Guide and Databook*. William Andrew (2000).
- [3] Creton C., Fabre P. Tack. in: *Adhesion Science and Engineering, Vol 1: The Mechanics of Adhesion*, D.A. Dillard, A.V. Pocius eds. Elsevier, pp. 535-576 (2002).
- [4] Hertz H. Über die Berührung fester elastischer Körper. *J. reine ang. Math.*, 92, 156–171 (1882).
- [5] De Gennes P.-G. Mechanical properties of polymer interfaces. in: *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces*, Manning Publications Co., Londres (1992).
- [6] Ferry J.D. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York (1980).
- [7] Bousmina M., Qiu H., Grmela M., Klemberg-Sapieha J. E. Diffusion at polymer/polymer interfaces probed by rheological tools. *Macromol.*, 31, 8273–8280 (1998).

[Abridged English version]

Adhesion between Polytetrafluoroethylene (PTFE) films: influence of manufacturing process conditions

This work focuses on a model system: two PTFE films without fabrics. The aim is to quantify the adhesion mechanisms and identify the relevant parameters for films welding. A specific experimental setup has been designed to weld PTFE films and perform mechanical adherence tests investigating the effect of temperature, contact time and normal pressure on the interfacial adhesive properties. The role of chain interdiffusion in the amorphous phase of the polymer quasi-crystalline phase in the adhesion is investigated. A contact temperature higher than melting, allowing macromolecular chain or segments mobility, is highlighted as a necessary condition to obtain adhesion. Increasing the contact time shows no significant variation. Above melting, different failure mechanisms are observed according to the contact pressure. The rupture is achieved either through interfacial debonding or film fracture. A threshold pressure exists between these two fracture modes: the longer the contact time, the lower the threshold pressure

Journées des Jeunes Rhéologues

Brest, 22-23 juin 2022



Les Journées des Jeunes Rhéologues se sont tenues à Brest, les 22 et 23 juin 2022, sous le sceau du Groupe Français de Rhéologie, en présence de 17 doctorants (France Métropolitaine). Pour valoriser cette organisation qui avait vocation à permettre à des jeunes de présenter oralement leurs travaux en présentiel, devant leurs pairs, après deux ans de crise sanitaire, cinq conférenciers invités ont, chacun, réalisé une conférence plénière.

Poudres, suspensions et granulaires ; procédés industriels et mise en forme ; colloïdes, gels et polymères ; mousses, émulsions et interfaces ; alimentaires et biopolymères ont été abordés à travers ce que la contribution de la rhéologie permet de comprendre et d'apporter. En marge de ce congrès, le programme social consistait, d'une part, en la visite du Service Général des Plateformes de l'Université de Bretagne Occidentale (Microscopie, DRX, RMN-RPE, Maldi-Tof et ESI), d'autre part, de l'Exposition 70.8 au Plateau des Capucins à Brest. Un dîner de Gala au restaurant la Maison de l'Océan, au Port de Brest, clôturait en toute convivialité ces moments. L'organisation de ces journées a été soutenue par des partenaires institutionnels (Conseil Départemental du Finistère, Brest Métropole), industriels (ThermoFisher, Anton Paar, TA Instruments, Netzsch) mais aussi par l'UBO et particulièrement par la Faculté des Sciences, le Département Génie Mécanique (de cette dernière), l'IUT de Brest-Morlaix et, bien entendu, l'IRDL. Merci à eux et rendez-vous à Peyresq en 2023 !



Conférenciers invités

Rhéologie et génie des produits : des sciences aux interfaces

Philippe MARCHAL

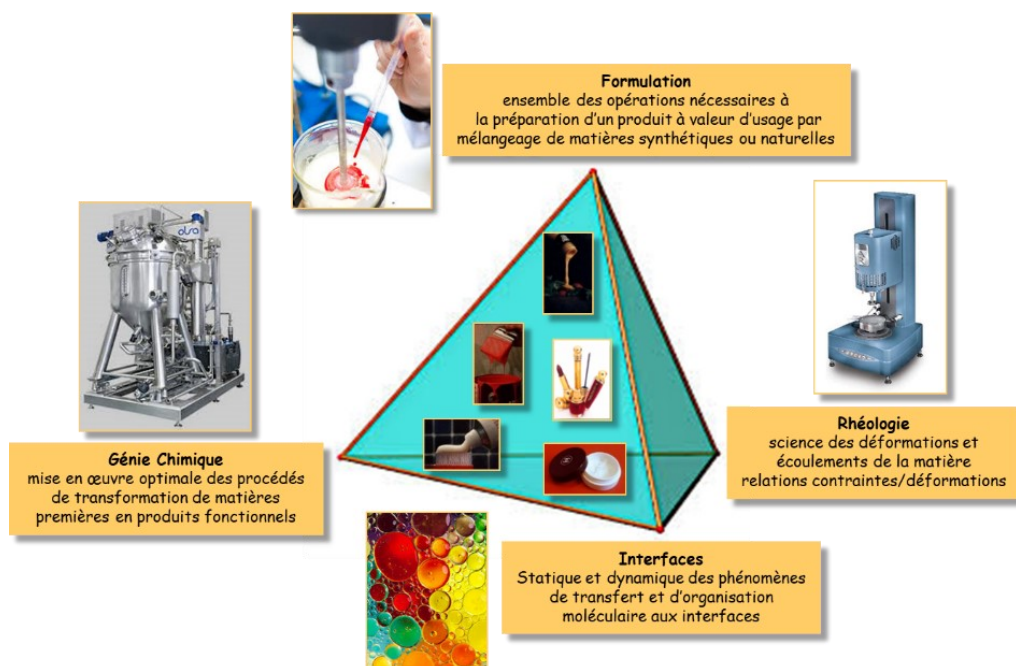
*Laboratoire Réactions et Génie des Procédés,
LRGP UMR CNRS 7274, Nancy*

Au cours de ces dernières années, de nombreux secteurs industriels (chimie, pharmacie, cosmétique, agro-alimentaire, matériaux...) ont évolué vers des activités d'élaboration de produits possédant des fonctions et propriétés d'usage ciblées, pouvant être de natures organoleptiques, thérapeutiques, cosmétiques ou mécaniques par exemple. Sont concernés des produits aussi variés que des crèmes, mascaras, rouges à lèvres, dentifrices, shampoings, gels douche, yaourts, mayonnaises, sauces, colles, enrobés bitumineux, enduits, peintures, revêtements de sol, tissus... pour n'en citer que quelques-uns.

La synthèse de tels produits, aux propriétés souvent antinomiques, constitue le cœur du génie des produits, qui associe formulation et génie des procédés, et que l'on peut définir comme l'ensemble des opérations nécessaires à la préparation d'un produit à « valeur d'usage ». Le génie des produits se situe donc à un carrefour de différentes disciplines : la chimie, la biochimie, la physico-chimie, la science des interfaces, la science des colloïdes, la science des matériaux, le génie des procédés... sans omettre la rhéologie !

Pour atteindre les propriétés d'usage visées il est nécessaire de mélanger ou d'associer des constituants aux propriétés complémentaires tels que des dispersions liquide-liquide (émulsions), solide-liquide (suspensions), solide-gaz (poudres), des agents viscosifiants (polymères) et des agents stabilisants (tensio-actifs), le produit final pouvant être un mélange de tous ces constituants. Une crème cosmétique, par exemple, contient plus d'une trentaine d'ingrédients ! Ces systèmes multi-constituants sont des milieux loin de l'équilibre thermodynamique pour lesquels le couplage procédé-formulation-interfaces-rhéologie est fondamental et irréductible en vue de formuler un produit aux propriétés d'usage contrôlées.

Par exemple, une peinture doit être suffisamment visqueuse pour éviter la sédimentation des pigments au fond du pot, mais doit se fluidifier facilement lors de son application sur les surfaces à peindre tout en étant capable de se restructurer rapidement pour éviter les coulures. Elle doit être la plus écologique possible, ne pas dégager d'odeur désagréable, permettre un nettoyage facile des pinceaux, à l'eau de préférence, tout en étant résistante à l'eau une fois sèche... Concilier des propriétés contradictoires est le défi permanent du génie des produits et du rhéologue !



Multiphase flows with viscoplastic materials: experiments, theory and numerical simulations

Anselmo Pereira

*PSL Research University, MINES ParisTech, Centre for material forming (CEMEF), CNRS UMR 7635,
06904 Sophia-Antipolis Cedex*

Multiphase flows with viscoplastic materials are of paramount importance in many fields of science, being directly related to extremely important biomedical, environmental, and industrial situations. In this talk, two major multiphase flow scenarios involving viscoplastic materials will be discussed: (1) the viscoplastic dam-break; and (2) the vibration-induced bubble rising in a viscoplastic medium. These problems are analysed through a mixed approach combining both two- and three-dimensional numerical simulations, as well as experiments. Numerical simulations are performed based on an adaptive variational multi-scale method for two materials (viscoplastic medium/gas) and compared with experiments carried out with a variety of yield-stress materials, such as Carbopol gels, Hand Sanitisers, peanuts butter, mayonnaise, ketchup, and dense suspensions, among others. The results are explored in the light of energy budget analyses and scaling laws, thanks to which the physical mechanisms driven the investigated problems are stressed. Lastly, the results are summarised in two-dimensional diagrams linking different flow regimes with their driving dimensionless parameters.

Rhéologie, son et lumière

Lazhar Benyahia

*Institut des Molécules et Matériaux du Mans,
IMMM UMR CNRS 6283*

La matière en écoulement se manifeste de manière simple dans le geste d'un peintre ou dans l'application d'une crème et de façon plus complexe lors d'avalanches ou encore dans la beauté du ballet hydrodynamique d'une goutte qui heurte une surface liquide. Outre l'impact de ces écoulements sur la variation des tenseurs de contrainte et de déformation, d'intérêt premier dans cette démarche, d'autres signatures, optiques et sonores plus spécifiquement, peuvent se manifester. Nous montrerons qu'écouter ou regarder un écoulement peut révéler certains descripteurs physico-chimiques et rhéologiques de matériaux complexes.

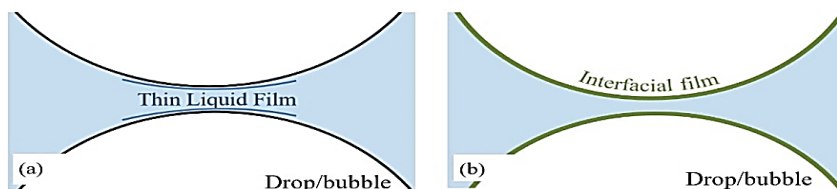
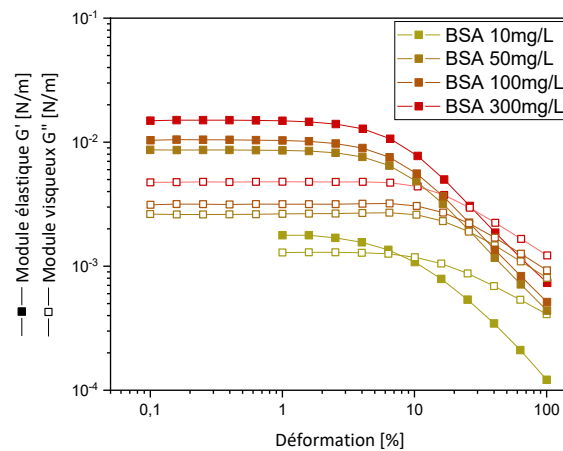
Rhéologie interfaciale et coalescence

Isabelle Hénaut

IFPEN

Direction Physico-chimie et Mécanique appliquées
1 & 4 avenue de Bois Préau, 92500 Rueil-Malmaison

L'étude de la coalescence concerne de nombreux secteurs industriels, notamment ceux ayant trait aux émulsions et aux mousses : secteurs agroalimentaire, pharmaceutique, cosmétique etc. Vient s'ajouter à cette liste non exhaustive le secteur du traitement de l'eau, contexte de cette étude. Une forte partie des contaminants à retirer se trouve sous forme de gouttelettes huileuses émulsionnées, dont la coalescence avec des bulles est recherchée dans le procédé de traitement par flottation. C'est un phénomène physique complexe car il met en jeu plusieurs échelles, non seulement de temps mais aussi spatiales. Ainsi, lorsqu'une goutte et une bulle fusionnent, le film mince les séparant doit drainer puis se rompre. Les conditions de rupture vont dépendre de nombreux paramètres tels que : forces électrostatiques aux surfaces respectives, forces de Van der Waals, tensions interfaciales, viscosités des fluides dispersés et continus. L'influence de la rhéologie interfaciale doit également être prise en compte. A l'aide d'un système modèle composé de protéines globulaires (Bovin Serum Albumin BSA), nous avons pu étudier l'influence des propriétés interfaciales sur la rupture du film séparant une goutte d'huile et une bulle d'air et leur impact à l'échelle macroscopique. Ce système offre également la possibilité d'étudier l'influence des propriétés rhéologiques interfaciales sur l'étalement des gouttes aux interfaces liquide/air, en complément des coefficients thermodynamiques généralement utilisés.



Rheology, modelling and processing of multi micro-nanolayered polymeric systems: from fundamental studies to innovative engineering

Khalid Lamnawar

Ingénierie des Matériaux Polymères, CNRS, UMR 5223, , INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne

In this talk, a state of the art on the recent advances on multilayer coextrusion and the governed interfacial phenomena will be addressed. More specifically, we will deal with the interfaces/interphases of multi micro-/nanolayered polymer films fabricated by forced-assembly multilayer coextrusion technology. There are numerous recent reports dealing with multilayer polymer films from multilayer coextrusion but most of them are only focused on the structure, flow stability and properties of multilayer films. Interphase developed at the polymer–polymer interface critically determines macroscopic properties and flow stabilities of multilayered polymers from coextrusion process. However, a deep understanding of the interfacial phenomena involving rheology and dynamics is still lacking. In our recent works, effects of the triggered interface/interphase in multi micro-/nano-layered polymer structures were studied on compatible multilayers (PVDF/PMMA), reactive multilayers (PVDF-g-MAH/PA6 or PP-g-MA/EVOH) in comparison to the non-reactive one (PVDF/PA6 or PP/EVOH). Herein, we present some fundamental studies on “diffuse and/or reactive” interface/interphases in multi micro-/nanolayered systems to better control the processing and final properties.

On one hand, the interdiffusion kinetics and development of diffuse interphase were investigated by both rheological modeling and dielectric relaxation spectroscopy. A new model to probe and quantify the mutual diffusion coefficient without and the effect of flow. Melt flow behaviors molecular rheology theories including tube model and convective constraint release (CCR) indicated a dilated tube diameter in the interphase, suggesting its weak entanglement intensity due to unfavourable interchain entanglements and its readiness to disentanglement under large deformations. Relating the interdiffusion, we further confirmed this finding by the existence of dynamic heterogeneity of the studied system in both terminal and segmental scale, together with locally structural heterogeneity. Secondly, multi micro-/nanolayered films were obtained by forced-assembly coextrusion. Influence of geometrical and macromolecular confinement on interfacial dynamics and rheology of multilayered systems was examined. We also revealed presence of multiple diffuse interphases and the corresponding formation mechanisms. Diffuse interphase even significantly altered the melt rheological behaviors of multilayers subjected to fast extensional flows. Interdiffusion with fast-mode mechanism and the triggered interphase were responsible for those changes in extensional rheology. Our findings reveal the role of interdiffusion and diffused interphase in morphology/microstructure development, dielectric relaxations, dynamics and rheology of multilayered polymers.

On the other hand, *in situ* interfacial chemical reaction with copolymer development was investigated in multilayered systems from bi- to thousands of layers. Hereto, influence of interfacial reaction and formed interphase on the resulting macroscopic rheological, morphological properties and microscopic dynamics were investigated in term of copolymer architecture and reaction extent/time, as well as the length scale of the reactive interphase. Influence of the reactive interphase on melt rheology was then comparatively studied by step shear strain, start-up shear and extensional rheology. Particularly by the latter, we provided a more direct and quantitative view of the contribution of reactive interphase. Effect of reaction extent/time on extensional rheology was further examined. Therein, we investigated systematically the layer architecture/structure, morphology by WAXS/SAXS, dielectric properties, charge transport dynamics, and especially the uniaxial extensional rheology whereas some surprising strain hardening is highlighted with confinement. In line with macroscopic rheology, the retarded microscopic dynamics by the reactive interphase was revealed from a dielectric viewpoint. The reactive interphase also drastically altered the dielectric responses of the multilayers upon reaction, manifesting in the distinct interfacial relaxation/polarization.

Hence, this work will offer some new enlightenment for a better understanding of the interfacial properties including rheology, dynamics and dielectric properties, towards controlling the interface/interphase and confinement in multilayered polymers from coextrusion and for their advanced applications. Our findings are aimed at a better understanding of the interfacial properties towards controlling the interface/interphases in the present micro-nanostructured polymers for their advanced applications in our daily life such as (i.e., capacitors, energy storage devices, printable electronics, energy, nano-medicine, automotive and construction etc).

Présentations orales

Developpement de nanocomposites cellulosiques a structuration controlée par ultrafiltration tangentielle et photopolymérisation UV

Mandin S.^a, Pignon F.^a, Hengl N.^a, Jean B.^b, Lancelon-Pin C.^b, Chèvremont W.^c, Narayanan T.^c

^aUniv. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP
(Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LRP, 38000 Grenoble

^bUniv. Grenoble Alpes, CNRS, CERMAV, 38000 Grenoble

^cESRF, The European Synchrotron, CS 40220, 38043 Grenoble Cedex 9

Le nombre de techniques de fabrication de nanocomposites cellulosiques ne fait que croître ces dernières années. Néanmoins, il est nécessaire de contrôler l'organisation des nanoparticules afin de conférer des propriétés mécaniques, optiques ou barrières à ces composites. Dans ce but, l'utilisation d'un procédé d'ultrafiltration tangentielle combiné à la réticulation ultraviolet (UV) s'est avéré être une proposition innovante. En effet, l'ultrafiltration tangentielle, grâce à l'application combinée de champs de pression et d'écoulements induits au voisinage des membranes, permet de structurer et d'orienter à l'échelle nanométrique des nanoparticules (Fig. 1A) telles que des nanocristaux de cellulose (NCC) [1]. Cependant, pour obtenir des matériaux nanostructurés et orientés, il est nécessaire de fixer cette structure *in-situ* avant qu'elle ne relaxe. Pour cela, un polymère, poly(éthylène glycol) diacrylate (PEGDA), a été sélectionné pour ses nombreuses propriétés : il est photopolymérisable UV avec l'ajout d'un photo-initiateur, hydrosoluble et permet une bonne dispersion et un maintien de la structure colloïdale des NCC. Une suspension de PEGDA/CNC a été filtrée puis photopolymérisée, ce qui a permis d'organiser, d'orienter les NCC et de maintenir cette organisation dans le film composite fabriqué (Fig. 1B). Des mesures de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) ont permis de quantifier ce niveau d'orientation en lien avec la concentration en NCC atteinte dans le film (Fig. 1C). Des observations en microscopie électronique à balayage (MEB) (Fig. 1D) ont révélé une structuration en forme de feuillets régulièrement espacés de type lamellaire, possédant une orientation préférentielle des NCC dans le sens de l'écoulement.

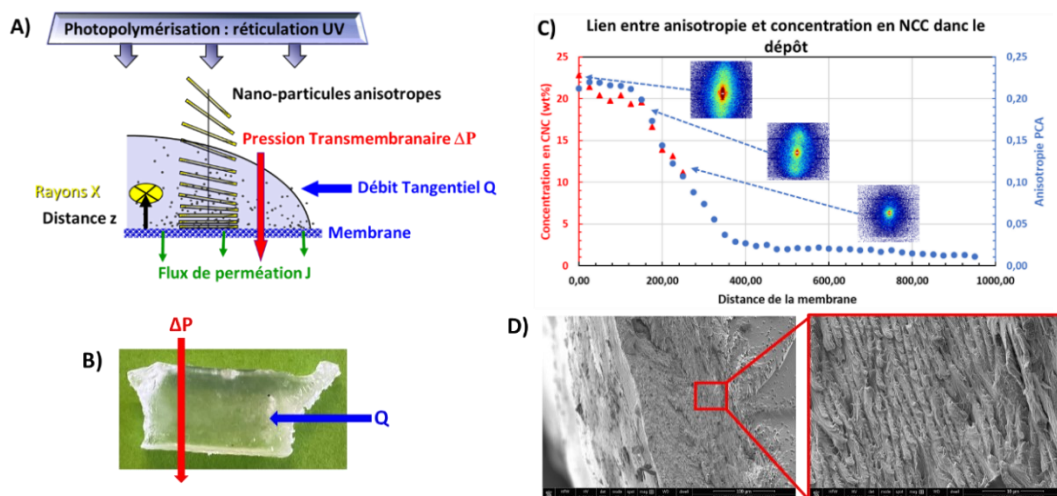


Figure 1 : (A) Schéma de la méthode de fabrication par ultrafiltration tangentielle combinée à la réticulation UV (B) Image d'un nanocomposite CNC/PEGDA (C) Profil de concentration en CNC et d'anisotropie dans le nanocomposite déduit de l'analyse des mesures de SAXS (D) Images MEB du dépôt de CNC formé proche de la membrane.

Synthesis and properties investigation of carbon dots aqueous dispersions

E. Manso Castillo, V. Thévenet et A. Ponton

Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, Université Paris Cité et CNRS

Carbon dots (CD) are zero-dimensional carbon nanostructures with a size in the range of nanometers that present photoluminescent properties, a wide variety of functional groups and excellent biocompatibility and nontoxicity. As a new type of fillers, CD has been incorporated in different polymer matrices to design advanced structural and multifunctional materials with significantly improved properties allowing their use in a wide range of applications. However, their properties, depending on many parameters as reported in the literature, are scattered. Key-challenges faced by CD/polymer composites involve in particular the method of purification of CD, the control of aggregation of CD inside the polymer network, limiting the release of carbon dots from the polymer matrix to water media and establishing a relationship between the synthesis of CD and elaboration of composites with their properties in regard of applications.

In this context we present first results on the synthesis of CD from glucose using a one-step ultrasonic method and the comparison of two methods of purification. In a first step aqueous dispersions of CD were purified by changing the continuous phase to ethanol where the solubility of glucose and salts is lower in order to separate them by precipitation. The second method of purification studied was dialysis. We have clearly observed that aqueous dispersions of CD purified by dialysis show higher values of UV-visible absorption, photoluminescence, electrical conductivity, shear viscosity, higher decrease of heat capacity and more negative zeta potential values than the ones purified using ethanol, implying a higher purity of the dispersion of CD purified by dialysis. The effect of pH, related to protonation and deprotonation of functional groups, and the effect of temperature as well as the chemical and structural properties of carbon dots were also studied.

Small gap rheometry of biological fluids in medical studies and applications

T.T.M. Duong et F. Caton

Laboratoire de Rhéologie et Procédés, Grenoble

Rheological properties of biological fluids such as mucus, sputum, saliva or even tears present a great interest in medical studies. However, obtaining a large volume of sample for measuring is challenging especially when the samples are human origin. Narrow gap plate-plate rheometry is believed to be an optimal solution for studying rheological properties of biological fluids as it requires sample at trivial volume. The range of accessible shear rate, limited up to 100 s^{-1} at 1 Hz, and the gaps above $100 \text{ }\mu\text{m}$ are the measurement windows that usually play as the main concerns when using small gap technique. On the other hand, linear and non-linear viscoelastic properties of low viscosity and weakly elastic fluids require reproducible results for reliable analysis. Yet, experimental errors including plates gap error, plate-plate parallelism, geometry concentricity, sample filling error can interfere both accuracy and reproducibility of the test. Above all, gap error remains an important problem when applying measurement with parallel plates at thin gaps. Hereby, we provide methodologies to estimate the systematic error of the gap in parallel plates and to verify the gap error in order to assure the robust results. Special methods for sample manipulation of highly viscoelastic fluids using positive displacement pipettes allows to eliminate the variety of sample filling between the plates. Besides, visualisation system integrated into the measurement apparatus allows to assist the adjustment procedures of the actual gap and the filling state of sample between the plates before and during experiments. The entire setup aims at ensuring reliable results with high accuracy and reproducibility.

Viscoplastic drops impacting on a solid

K. Isukwem, A. Pereira, R. Castellani, R. Valette et E. Hachem

CEMEF Mines Paris, PSL Research University, Sophia-Antipolis

The impact of drops on solid surfaces represents a crucial topic in interfacial hydrodynamics and soft matter rheology directly related to extremely important environmental and industrial situations, such as pesticides deposition, inkjet printing, coating, motor jets, ceramic beads and non-spherical particles production, as well as encapsulation processes. Interestingly, despite the considerable number of studies devoted to this topic, its most fundamental question remains opened: what is the maximum diameter attained by an impacting drop? Following this, controversial theoretical arguments and scaling laws have been proposed. In the present work, we highlight this long-standing problem within fluid mechanics through finite element-based numerical simulations combined with an adaptive variational multi-scale and a Level-Set method for two materials (air and the viscoplastic drop) coupled with experiments. Thanks to kinematic and energy budget analyses that take into account a wide range of impact velocities and rheological properties, we show that the maximum spreading of viscoplastic drops impacting on solid is simply governed by the conservation of kinetic energy into surface, viscous dissipation, plastic and/or pressure/gravitational energies. This energy transfer process gives rise to a number of spreading regimes (viz: viscoplastic, capillary-viscous, capillary-plastic) expressed by scaling laws related to the Weber number, the Reynolds number, the Bingham number and the Froude number. The scaling laws, however, are highly dependent on the interfacial interactions between the drop and the impacted surface. Lastly, comparisons between our numerical results and experimental ones (from our present work and existing literature) indicate that, for most situations of practical interest, all energy terms mentioned above are important, which elucidates the origins of the controversial debate concerning the spreading scaling laws.

Rheology as suitable tool to investigate flow stability for mismatched viscoelastic multi-micro–nanolayer polymers

L. Vozikis, A. Maazouz et K. Lamnawar

INSA Lyon, Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, 69621, Villeurbanne

The present work is in collaboration with IPC, the Industrial Technical Center for Plastics and composites. The aim of this study is to investigate flow stability in mono- and multi-layered polymeric systems during forced assembly layer coextrusion. The main objective is to develop new architecture films with controlled and enhanced performances such as highly transparent and improved transport/barrier properties. Firstly, small-amplitude oscillatory shear (SAOS), steady flow experiments were performed in the molten state to investigate the viscoelastic properties of the polymers. The thermal stability has been evaluated in order to avoid a possible material degradation during the process. Another important parameter to take into account to insure the process stability is the rheological contrast between the polymers. Thus, the viscosity and elasticity ratios have been investigated in relation to the process parameters. Wavy and encapsulations defects have been analysed in terms of viscous and elastic instabilities depending of the studied couples. Stability charts were then established depending of the flow rate ratios for the studied systems. Hence, the processing window is purposed for the next steps of processing.

Relation entre la distribution de l'eau dans la pâte et le niveau de structuration du réseau de gluten

M. Dufour ^{a, b}, L. Foucat ^{b, c}, F. Hugon ^a, G. Della Valle ^b, K. Kansou ^b, H. Chiron ^b, L. Saulnier ^b

^a *La Boulangère & Co, 85140 Essarts en Bocage*

^b *INRAE, UR BIA, 44316 Nantes*

^c *INRAE, PROBE infrastructure, BIBS facility, 44316 Nantes*

L'hydratation de la farine est l'un des principaux facteurs qui régissent le comportement rhéologique de la pâte, déterminé dès l'étape du pétrissage. La connaissance de la répartition de l'eau entre les composants de la farine permettrait de mieux comprendre les modifications de comportement de la pâte tout au long du processus de panification. La résonance magnétique nucléaire (RMN), couplée avec des analyses rhéologiques des pâtes, semble particulièrement bien adaptée à cet objectif.

Dans cette étude, des pâtes à base de quatre farines de blé ont été pétries au farinographe à différentes durées de pétrissage (3 - 9 - 12 min, correspondant respectivement à un sous-pétrissage, un pétrissage optimal ou un sur-pétrissage) et à différents niveaux d'hydratation (50% - valeur optimale déterminée au farinographe - et 66% en poids de farine). La dynamique de l'eau a été évaluée par RMN à bas champ (MiniSpec, Bruker). Le comportement thermoviscoélastique de la pâte a été déterminé par analyse thermomécanique dynamique (DMA) et les propriétés bi-extensionnelles par compression uniaxiale lubrifiée (LSF).

La RMN a révélé 4 à 5 populations différentes de protons de l'eau dans la pâte, définies selon leur mobilité. Leurs variations avec les conditions expérimentales (origine de la farine, temps de pétrissage et hydratation de la pâte) sont représentées dans des graphiques de distribution de l'eau, basés sur les paramètres de distribution de relaxation (T2 et proportion). Quatre états d'hydratation (HS) différents ont été observés, indépendamment des conditions expérimentales de la pâte et de l'origine de la farine. Ces évolutions des HS peuvent être interprétées par des modifications du niveau de structuration du réseau de gluten. Cette interprétation est renforcée par les résultats obtenus pour les variations du module de stockage entre 55 et 70°C, qui reflètent la réticulation du gluten, et par les indices de rhéodurcissement et de consistance, obtenus respectivement à partir des variations de la contrainte et de la viscosité bi-extensionnelle, qui varient selon une loi puissance.

Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une convention Cifre n°2020/0687 entre l'entreprise La Boulangère & Co et INRAE.

Caractérisation rhéologique et structurale de boues issues de procédés de traitement nucléaires

S. Castel¹, J-B. Champenois¹, S. Manneville² et A. Poulesquen¹

¹ CEA de Marcoule (CEA/DES/ISEC/DE2D/SEAD/LCBC)

² ENS de Lyon (LPENSL)

L'industrie du nucléaire est à l'origine d'un certain nombre de déchets qu'il est nécessaire de traiter et de conditionner, parmi lesquels des déchets de type boue. Ces déchets complexes sont définis comme une suspension de particules solides dans un fluide généralement aqueux. Comprendre le comportement sous écoulement de ces matériaux par une étude rhéologique est essentiel à la conception de procédés de reprise et de conditionnement de ces déchets radioactifs. Les procédés de traitement par coprécipitation d'effluent liquide radioactif sont une des principales sources de boue dans la filière nucléaire. Les premiers travaux de cette thèse se focalisent sur l'étude d'un simulant non radioactif d'une boue de coprécipitation. Cette boue peut être apparentée à une suspension de particules insolubles à composition et granulométrie large, qui sont dispersées dans une phase neutre aqueuse présentant une grande force ionique et contenant principalement des ions Na^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} . Diverses techniques de séparation de phase et d'analyse physico-chimique (ICP, chromatographie ionique, MEB, SAXS, DRX, FX, granulométrie laser) sont utilisées afin de cartographier précisément les propriétés du simulant. Un cisaillement sinusoïdal à amplitude de déformation variable permet de déterminer le domaine linéaire de réponse viscoélastique. L'écoulement est étudié en observant la réponse du matériau à une contrainte fixe, en appliquant une contrainte variable et en observant le gradient de cisaillement, ou vice-versa. La thixotropie est sondée grâce à des courbes d'écoulement établies avec des temps de mesure variables, ou alors en laissant la boue se reposer un temps donné avant d'appliquer une contrainte variable. Cette boue apparaît alors comme un matériau à seuil légèrement thixotrope qui se restructure sur des temps inférieurs à 5 min. La réponse observée dépend de la géométrie utilisée (Couette, vane, ruban double hélice), et il peut alors être possible d'imager l'écoulement dans l'entrefer avec des ultrasons de diagnostic.

Matériaux commutables viscoélastiques

M. Kermarrec^a, T. Aubry^b, J. Ville^b, C. J. Gómez-García^c et S. Triki^a

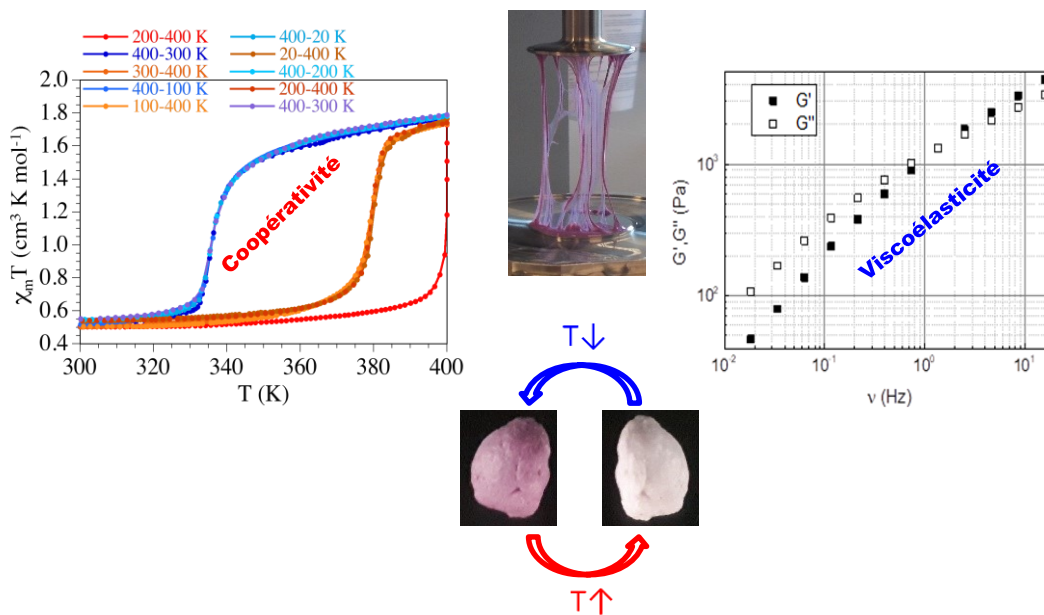
^a Univ. Brest, CEMCA, UMR 6521, UBO
6 Av. V. Le Gorgeu, CS 93837-29 238 BREST Cedex 3

^b Univ. Brest, IRDL, UMR 6027, UBO
6 Av. V. Le Gorgeu, CS 93837-29 238 BREST Cedex 3

^c Department of Inorganic Chemistry, University of Valencia, C/José Beltrán, 2, 46980 Paterna (Valencia) Spain

A ce jour, de nombreux matériaux commutables ont été synthétisés et décrits dans la bibliographie. Un enjeu important de cette famille de matériaux reste la mise en forme pour leurs intégrations dans des dispositifs¹. Pour ce faire, une stratégie explorée dans la bibliographie consiste à introduire des nanoparticules à transition de spin dans une matrice polymère^{2,3}. Cependant, l'impact des propriétés viscoélastiques et/ou des propriétés physiques (conductivité, luminescence, phénomènes électro- et photo-actifs, ...) des polymères organiques sur les propriétés de transition de spin est relativement peu étudié. Ainsi, l'utilisation de nouveaux polymères en présence de polymères de coordination à transition de spin s'est révélée être une stratégie innovante conduisant aux premiers matériaux coopératifs et viscoélastiques.

Lors de cette présentation, nous présenterons des systèmes obtenus à partir de la chaîne de coordination [Fe(Htrz)₂(trz)](BF₄) (Htrz = triazole) dispersée dans un polymère organique. L'influence du polymère sur les propriétés magnétiques et l'impact structurant des cristallites sur les propriétés viscoélastiques du système seront discutés.



[1] Kahn, O., Kröber, J., & Jay, C. *Advanced Materials*, **1992**, 4(11), 718-728.

[2] Nagy, Veronika, et al. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2014**, 456, 35-40.

[3] Tissot, Antoine, et al. *Dalton Transactions* **2010**, 39.33, 7806-7812.

Modélisation des fluides rhéologiquement évolutifs

A. Samba, C. Lemaitre et P. Marchal

Laboratoire de Réactions et Génie des Procédés, Nancy

La thixotropie se manifeste par une diminution de la viscosité du matériau au cours du temps sous sollicitation constante. Beaucoup de produits industriels sont concernés, comme les peintures, les ciments ou le dentifrice. Ces produits sont souvent des dispersions de particules ou de macromolécules au sein desquelles des interactions faibles produisent un réseau tridimensionnel structuré. Sous l'effet d'une sollicitation, le réseau se brise, il y a déstructuration conduisant à un écoulement facilité du fluide et donc à un abaissement de sa viscosité.

Le comportement rhéologique des fluides évolutifs fait l'objet de nombreuses études car la connaissance de leurs modalités d'écoulement est nécessaire à l'optimisation de nombreux procédés industriels. Cependant, la modélisation structurelle et la simulation numérique des fluides thixotropes reste un sujet en plein développement. L'objectif de la présente étude est d'abord de proposer un modèle rhéologique décrivant la thixotropie et ensuite de coupler ce modèle avec les équations de conservation de la masse et de la quantité de mouvement afin de simuler l'écoulement de ces fluides.

Plusieurs matériaux thixotropes, des fluides commerciaux et des fluides modèles formulés en laboratoire, sont en cours de modélisation. Un modèle similaire à ceux de Mewis et Wagner (2009) et Houska (1981) est en cours de développement pour décrire le comportement rhéologique de ces matériaux. Les paramètres du modèle sont déterminés à partir d'expériences réalisées sur des rhéomètres rotatifs disponibles au LRGP.

Ce modèle proposé a été adapté du modèle de Herschel-Bulkley. Afin d'éviter les problèmes numériques dus à la viscosité tendant vers l'infini, le modèle de Herschel-Bulkley a été régularisé. Pour capturer les effets thixotropes, la consistance a été modifiée pour être une fonction d'un paramètre de structure dépendant du temps, qui évolue selon la cinétique de Moore. Les prédictions du modèle sont en accord avec les données expérimentales obtenues en régime permanent et en transitoire.

Houska, M. (1981). *Engineering Aspects of the Rheology of Thixotropic Liquids*. Prague: Czech Technical University of Prague.

Mewis, J., Wagner, N. J. (2009). Thixotropy. *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 214-227.

Rheological and morphological investigation of Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11 biosourced multiphase systems from blends to multi-micro-nanolayers polymers

N. Jaouadi^{1,2}, K. Lamnawar¹, A. Maazouz¹ et M. Jaziri²

¹Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA Lyon, Villeurbanne

² Université de Sfax, Electrochimie et Environnement, l'Ecole Nationale d'Ingénieurs ENI-Sfax(LEE), Sfax, Tunisie

The objective of this study is to gain a deep understanding of the micro-nano-structuration of biosourced polymers multiphase systems based on polylactide (PLA) and polyamide 11 (PA11). Generally, PLA cannot challenge regular commodity polymers due to its weak thermo-mechanical properties and its poor elongation properties.

Firstly, we present a promising route to overcome these drawbacks in order to enhance the processability of PLA blending with other ductile biopolymers such as PA11, as well as mixing PLA/PA11 blends with a chain extender, Joncryl ADR-4368, containing reactive epoxy functions. To attain our objectives, different blending approaches were used.

The effects of those strategies on the morphology and rheology properties were investigated. Results showed that a “self compatibilization” between PLA and PA11 chains can occur but it was found to be insufficient. The role of Joncryl as a compatibilizer for the PLA/PA11 system has been demonstrated by the significant decrease of particle size and interfacial tension as well as the improvement of ductile properties. Moreover, a new relaxation peak appeared in the relaxation spectrum, indicating the generation of a copolymer at the polymer-polymer interface.

Secondly, the obtained blends were structured by the innovative coextrusion process allowing the in-situ evolution of their morphology by confinement. Hence, the work is in progress to investigate their morphological, rheological and mechanical properties.

Study of rheological, morphological properties, dynamics and miscibility in Poly(lactid acid) - Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxy valerate) blends

H. Qiao, K. Lamnawar et A. Maazouz.

Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA Lyon, Villeurbanne

The purpose of the present work is to gain a true and fundamental understanding of the composition dependence among rheology, morphology, miscibility and thermal stability of Polylactide (PLA) Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) (PHBV) biopolymer blends by melt mixing at whole ranges of compositions before their co-extrusion in multi-micro/nanolayered nanostructured films for ultra-high barrier applications. Firstly, restricted processing conditions were chosen due to inherent heavy thermal degradation of PHBV proved by Dynamic Time Sweep (DTS) and SEC. Based on this, the composition dependence of blends was supported by the results from SAOS measurement, morphologies observed from SEM, analyzing of T_g from DMA and DSC, and phenomena of interfacial Maxwell–Wagner–Sillars (MWS) polarization characterized by Dielectric Relaxation Spectroscopy (DRS) from molten to solid state. The origin of composition dependence was due to the disparate properties between PLA and PHBV on the basis of immiscibility. High viscosity ratio leads to their irregular structure morphologies, and could further explain the maximum degree of immiscibility and thermo-rheological complexity appeared in the asymmetric PLA-rich phases, which could also be convinced by the crystal–amorphous interfacial MWS polarization because of their different crystallization behaviors. By contrast, the miscibility and thermo-rheological simplicity were improved in the intermediate compositions and PHBV-rich phases at lower temperature, their properties are more governed by the heavy degradation of PHBV.

Dynamics of capillary bridge and dragging

L. Cailly-Brandstätter¹, L. Betti¹, R. Valette² et C. Cohen¹

¹Institut de Physique de Nice (INPHYNI), Université Côte d'Azur, UMR 7010 CNRS

²Centre de Mise en Forme des Matériaux (CEMEF), MinesParis PSL, UMR 7635

The pinch-off dynamics of a liquid bridge is relevant to several industrial applications such as transferring a liquid volume to a solid surface. This process provides a rich source of challenging issues in fundamental fluid mechanics. Liquid-air interface shape plays a prominent role and leads to non-linear infinite boundary problems. The moving contact lines problem is not fully understood especially for superhydrophobic surfaces and non-Newtonian liquid behavior.

This study intends to investigate the dynamics and breakage of a liquid bridge. We used a capillary bridge technique [1, 2]. When a spherical surface dips into a liquid and is withdrawn from a free liquid surface, it drags a liquid bridge. The liquid is stretched between the surface and the liquid free surface implying capillary forces opposed to shear forces with a contact line in motion unlike common capillary bridge rheometers. The effect of the contact line on the breakage regime and the recovery of liquid is studied.

The experimental study we have conducted with diverse types of surface properties shows that a liquid bridge stretched out of a free surface displays two types of behaviors. The pinch-off location is near the surface whenever it is superhydrophobic because of a low surface energy due to a micro roughness pattern and a chemical coating. A lower pinch-off location appears when a liquid bulk adheres to the surface. Depending on the elongation rate and the surface properties, the volume dragged after the breakage of the capillary bridge varies and eventually remains attached to the surface in a shape of a droplet.

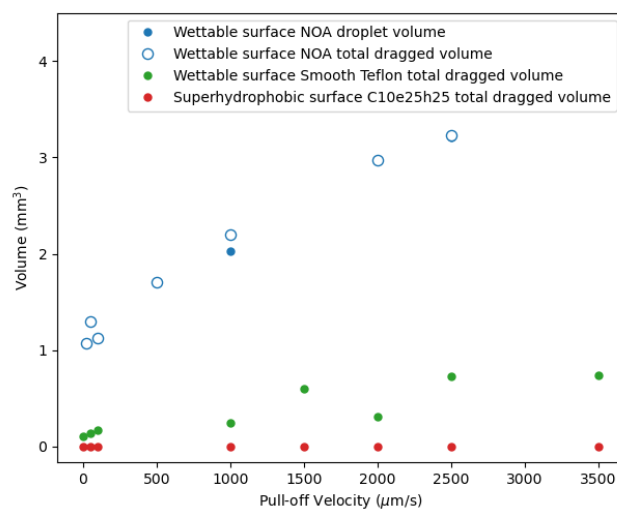


Figure 1: Volume transferred to the surface and total volume dragged depending on the velocity pull-off for different surface properties.

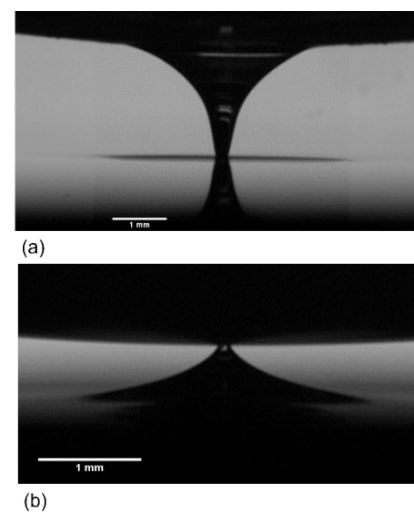


Figure 2: Two different regimes observed at the breakage of the liquid bridge. (a) Wet surface at a rate of 2500 μm/s (b) Superhydrophobic surface at a rate of 2500 μm/s.

[1] L. Vagharchakian, F. Restagno, L. Léger, Capillary bridge formation and breakage: a test to characterize antiadhesive surfaces, *J. Phys. Chem. B* (2009).

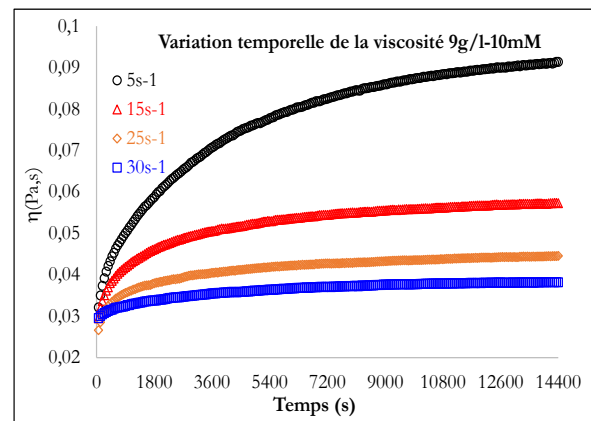
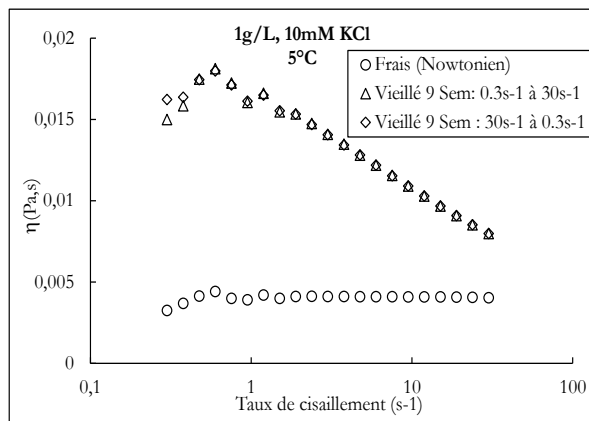
[2] C. Cohen, Y. Bouret, Y. Izmaylov, G. Sauder, E. Forestier, X. Noblin, Capillary bridge technique to study superhydrophobic surfaces, *Soft Matt.*, 15, 2990-2998 (2019).

Effet du sel et de la température sur le vieillissement et la synérèse des polysaccharides : cas du Kappa-Carraghénane

S. Elmarhoum, Y. Rharbi et K. Ako

Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, LRP, 38000, Grenoble

Les hydrogels de kappa-carraghénane (K-Carr) présentent une synérèse dans certaines conditions, qui dépendent de la concentration en polysaccharide, de la concentration en sel dans le gel et de la température. Nos études récentes [1, 2] montrent que la stabilité de ce système (K-Carr) est déterminée par l'équilibre thermodynamique de son constituant dans la phase solvant. Pendant le stockage et en présence de sel, l'écart de viscosité entre l'échantillon frais et l'échantillon stocké augmente avec la concentration de KCl ajoutée (5cmM, 10cmM et 15cmM) et diminue avec la température. La cinétique de cette augmentation est attribuée à une évolution de conformation. Dans ce travail, le changement de viscosité observé est souligné pour donner une compréhension de la relation entre les propriétés rhéologiques et la résistance à la synérèse des gels. Le temps de stockage pourrait être considéré pour contrôler cette propriété des systèmes de K-Car.



[1] Elmarhoum, S., Ako, K. (2021). Lower critical concentration temperature as thermodynamic origin of syneresis: Case of kappa-carrageenan solution. *Carbohydr. Polym.*, 267.

[2] Ako K., Elmarhoum, S. (2022) The determination of the lower critical concentration temperature and intrinsic viscosity: The syneresis reaction of polymeric gels. *Food Hydrocoll.*, 124.

Transient shear and elongational rheology of filled polymers: Probing of the long chain branching effect on percolation and non-linear rheological behaviors

J. Li, A. Maazouz et K. Lamnawar

Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, INSA Lyon, 69621, Villeurbanne

Polymer composites with different sorts of fillers have been increasingly applied recently because of their lightweight, flexibility as well as enhanced functional properties (*i.e.*, mechanical, electrical, thermal, etc.). In addition, the polymer chain structures (linear or branch) also show profound influence both on processing and filler dispersion. The present work tried to deeply detect these effects of both filler percolation and polymer chain structures to the rheological behaviors of the composites through transient shear and elongational rheology experiments. Linear polypropylene (PPC) and branched polypropylene (PPH) were chosen as the polymer matrix and carbon nanotubes (CNTs) as the nanofillers. Lower rheological percolation threshold was found for PPC which probably was due to the lower relaxation time and less chain entanglement of the polymer matrix. The results of relaxation modulus after a step strain reflected that the relaxation modulus of nanocomposites witnessed a plateau after long step times especially for samples after percolation indicating the network owing the filler-filler and filler-polymer interactions. The same trend can be explained also by the damping functions. At small volume fractions, the damping functions seem to be similar to the damping function of unfilled polymer. However, the higher the volume fraction of filler, the smaller the damping function is, and at the lower strains the nonlinear behavior appears. For polymer nanocomposites, the experimental data of damping function were below the DE model curve (Type C curve), which may suggest that samples never experienced as much bulk strain as imposed, implying the fillers network forming mentioned above. Interestingly, time-strain separability seems to be very sensitive to the presence of long chain branching (LCB) and the effect of fillers whatever their concentration. As the thesis is still in progress, more influences of LCB and fillers (depending of their size and the chain gyration radius) are illustrated by start-up shear and elongational rheology measurements. The obtained results will offer some new enlightenment to achieve high-efficiency and robust/alternative 3D electric/magnetic fillers in their final nanostructured multilayered materials with an electrically conductive hybrid network showing a high orientation and ordered distribution.

Shear and elongation rheology of filled polymers and their nano-structured multicomponent systems for ultra-high absorbance of Electro-Magnetic Radiation

E. Masghouni, A. Maazouz et K. Lamnawar

INSA Lyon, Université de Lyon, CNRS, UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères, F-69621, Villeurbanne, France

The present work comes within an ANR project* dealing with the development of nanostructured polymeric composites with an enhanced absorption of electromagnetic radiation (EMR). The strategy relies on tailoring their internal architecture leading to a morphological structuration with local electrical/magnetic properties. Such proof of concept can be elaborated by an innovative nanolayer coextrusion and the In-Mold Electronics process (IME). In this regard, flexible films containing conductive and/or magnetic fillers are investigated as support for plasmonic devices against electromagnetic pollution. The challenge is to obtain a 3D electrical/magnetic filler network with high orientation/ordered distribution.

The system chosen for this work focuses on a PE matrix with different molecular architectures (linear/branched) to be coupled with high- T_g amorphous polymers, used as confining materials. Hereto, different fillers of various dimensions and shapes were selected and used (with magnetic and electrical properties). Therefore, the compounds were obtained through the preparation of well-controlled masterbatches, their dilution was performed using an improved dispersive twin-screw extrusion process.

In the present talk, small-amplitude oscillatory shear experiments (SAOS) were firstly performed in the molten state to correlate the viscoelastic properties to the percolation properties depending on the nature of the filler, their aspect ratio, combination and compositions. Specific attention is devoted to investigate effects of the solid-liquid to liquid-solid like behaviors in correlation with morphological and dispersion properties (SEM, TEM...).

Secondly, effects of flow were investigated in the nonlinear and transient regimes. More specifically, step shear and extensional properties were studied. The effect of the nature of the fillers, their aspect ratios and compositions will be highlighted and rationalized. Naturally, effects of strain rates or amplitudes (shear or elongation) on the alignment of particles and viscosity/elasticity ratios, were explored in order to predict the coextrusion and IME processing windows. The obtained results will offer some new enlightenment to achieve high-efficiency nanostructured materials with an electrically conductive network showing a high orientation and ordered distribution.

*The authors thank the financial support from the Agence Nationale de la Recherche to NOEMR project (ANR20-CE06-0003).

Etudes relations matériaux-procédés-propriétés appliquée à la détermination de critères d'imprimabilité 3D de matériaux composites à performances électromagnétiques contrôlées

A. Le Saos-Kauten^{1,2}, J. Ville¹, P. Roquefort¹, T. Aubry¹, V. Laur², A. Chevalier² et A. Maalouf²

¹ IRDL UMR CNRS 6027, Université de Bretagne Occidentale, Brest

² Lab-STICC UMR CNRS 6285, Université de Bretagne Occidentale, Brest

L'accroissement de l'utilisation des technologies sans fil entraîne une diversification importante des contextes d'application des systèmes basés sur l'émission d'ondes électromagnétiques. Les absorbants électromagnétiques sont aujourd'hui utilisés non seulement pour améliorer la furtivité des systèmes dans le domaine militaire mais aussi pour contrôler des interférences parasites à l'intérieur de modules de plus en plus compacts. Ainsi, de nouvelles technologies de mise en forme de ces matériaux composites doivent être mises en œuvre pour faciliter leur fabrication et limiter leur coût de production. Dans ce contexte, l'élaboration de matériaux composites absorbants innovants apparaît comme un potentiel de développement remarquable des techniques de fabrication additive telles que l'impression 3D par dépôt filaire à l'état fondu.

La présente étude consiste à élaborer des matériaux composites à matrice bi-phasique acrylonitrile butadiène styrène (ABS)/polyéthylène (PE) chargée en particules ferromagnétiques (Fe), ayant vocation à concevoir un matériau capable d'absorber les ondes électromagnétiques et pouvant être imprimé en 3D. Pour ce faire, les échantillons sont préparés à l'échelle du laboratoire, à l'état fondu, à partir de deux matériaux de référence : un mélange-maître ABS/PE élaboré au mélangeur interne et un matériau composite ABS/Fe préparé à l'aide d'une mini-extrudeuse. L'élaboration des matériaux composites [ABS/PE]/Fe repose sur l'incorporation de particules Fe, à l'aide d'une mini-extrudeuse, au sein du mélange ABS/PE.

Les premières observations en microscopie électronique à balayage mettent en évidence la dispersion d'inclusions ellipsoïdales de PE dans la matrice ABS, ce qui est attribué à la contribution visqueuse de la phase ABS prépondérante sur l'élasticité du PE. En outre, les particules de Fe se présentent sous forme de sphères micrométriques individualisées, systématiquement dispersées dans la phase ABS. Les mesures en viscoélasticité linéaire mettent en évidence, à une température de 220°C, valeur choisie pour chaque procédé de malaxage (mélangeage, extrusion) et de mise en forme (filage, impression 3D), la totale stabilité thermique de chaque matériau de référence, ainsi que du matériau composite [ABS/PE]/Fe pendant 3 000 s. Cette durée englobe toutes les étapes de fabrication des échantillons. En outre, si le niveau de viscosité est comparable à celui des matériaux composites ABS/Fe, le comportement à seuil d'écoulement des échantillons [ABS/PE]/Fe n'en contre-indique pas l'imprimabilité. Enfin, la présence d'inclusions de PE a vocation à conférer aux filaments composites un gain d'élasticité par rapport aux filaments de référence ABS/Fe. Les premiers résultats obtenus en réalisant une caractérisation électromagnétique à l'aide d'une méthode en guide d'onde rectangulaire (8-12 GHz) montrent que l'incorporation de particules Fe à fraction volumiques croissantes (de 10% à 30%) entraîne l'augmentation des pertes magnétiques au sein du composite. Les résultats obtenus pour le matériau [ABS/PE]/Fe avec 30% de Fer et 20% de PE concordent en termes d'absorption électromagnétique avec le composite ABS/Fe 30%. L'ajout d'inclusions PE dans le composite ABS/Fe ne contre-indique en rien le caractère absorbant du matériau créé.

En termes de perspectives, envisager l'utilisation de particules ferromagnétiques lamellaires contribuerait à compléter les premiers résultats en comparant l'impact de la géométrie des particules, sphérique ou lamellaire, sur le comportement rhéologique, les performances électromagnétiques et l'imprimabilité des échantillons. A plus long terme, l'idée est d'extrapoler le protocole d'élaboration et de mise en forme de l'échelle de laboratoire vers celle de l'industrie tout en contrôlant les performances finales des échantillons. La compatibilité de ces matériaux avec la technologie d'impression 3D filaire permettra d'envisager la conception et la fabrication de matériaux structurés tels que des matériaux à gradient d'indice dans le but d'optimiser l'adaptation d'impédance de la structure et, ainsi, son efficacité en termes d'absorption.

Journée Fluides et Matériaux Complexes

Le GFR a sponsorisé un événement conjointement organisé par IFPEN, TA Instruments et Formulation. Il s'agit d'un séminaire technique en présentiel intitulé : « Journée Fluides et Matériaux Complexes : Comment mieux les caractériser pour répondre aux enjeux de la transition énergétique ».

Cette journée s'est tenue le 26 septembre 2022 à IFPEN et a rassemblé une quarantaine de professionnels autour de stands d'exhibition et du programme suivant :

8h45 - 9h	Accueil des Participants
9h - 9h15	Introduction par Xavier Longaygue (Direction scientifique, IFP Energies nouvelles)
9h15 - 9h55	Keynote n° 1 par Alain PONTON (DR CNRS, Laboratoire MSC, Université de Paris) Développement de matériaux composites à base d'oxyde de graphène pour absorption sélective (40')
9h55 - 10h30	Optimisation des formulations pour les processus d'extraction du pétrole par SMLS et DWS - Guillaume LEMAHIEU (Ingénieur application R&D, Formulation) (30' + 5' questions)
10h30-10h50	PAUSE Café
10h50-11h30	Optimisation des slurries de batteries : application à la reformulation avec des solvants plus écologiques - Stabilité à l'aide de l'approche de Hansen - Guillaume LEMAHIEU (Ingénieur application R&D, Formulation) - Séchage par analyse de la mobilité à l'échelle nanométrique - Yassine NAGAZI (Responsable Produit Coating HT, Formulation) (35' + 5' questions)
11h30-12h05	Contribution de la rhéologie à la compréhension de phénomènes physico-chimiques : exemples à travers différents procédés - Dr Isabelle HENAUT (Ingénieur physico-chimiste, IFP Energies nouvelles) (35' + 5' questions)
12h05-13h50	PAUSE DEJEUNER RUEIL (en ville - à la charge des participants)

11h30-12h05	Contribution de la rhéologie à la compréhension de phénomènes physico-chimiques : exemples à travers différents procédés - Dr Isabelle HENAUT (Ingénieur physico-chimiste, IFP Energies nouvelles) (35' + 5' questions)
12h05-13h50	PAUSE DEJEUNER RUEIL (en ville - à la charge des participants)
13h50-14h30	Keynote n°2 par Moshe GOTTLIEB (Pr Université Ben Gurion, Israël) Polymers as promoters of spontaneous emulsification - the role of interfacial rheology (40')
14h30-15h35	Plastiques recyclés : de nouvelles opportunités grâce à l'analyse thermique, mécanique et rhéologique – Sébastien LAHALLE (Responsable Commercial France, Waters TA Instruments) et David ISRAEL (Support Application Rhéologie, Waters TA Instruments) (1h + 5' questions)
15h35-16h	PAUSE Café
16h-16h35	Caractérisation des émulsions opaques et concentrées : un challenge pour la séparation liquide/liquide – Dr Christine DALMAZZONE (Ingénieur physico-chimiste, IFP Energies nouvelles) (35' + 5' questions)

La diversité des thèmes et des techniques a été appréciée ainsi que le format en présentiel permettant de promouvoir les questions et les nombreux échanges.



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.leqfr.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.