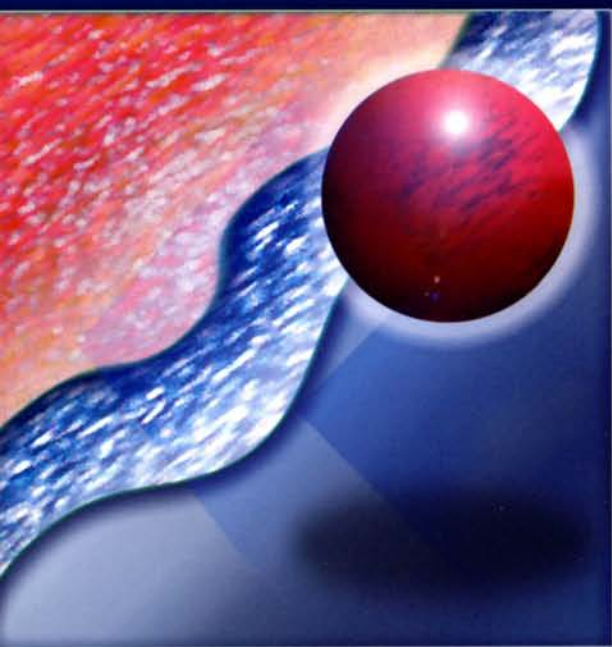


Comprendre la Rhéologie

DE LA CIRCULATION DU SANG
À LA PRISE DU BÉTON



COORDINATEURS
PHILIPPE COUSSOT
JEAN-LOUIS GROSSIORD

Comprendre la rhéologie : de la circulation du sang à la prise du béton

Coordinateurs

Philippe Coussot
Jean-Louis Grossiord



7, avenue du Hoggar
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112
91944 Les Ulis Cedex A, France

ISBN : 2-86883-546-5

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1^{er} de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© EDP Sciences 2001

Préface

Si la définition de la rhéologie est très simple : science de la matière en écoulement, son contenu mérite quelques explications. En effet, la rhéologie recouvre des activités scientifiques majeures et se trouve associée à des technologies irremplaçables. Mais elle n'est pas assez enseignée ni prise en compte à ce jour en France, où elle reste encore mystérieuse pour beaucoup, même pour certains scientifiques.

Le Groupe Français de Rhéologie (GFR), association sans but lucratif à vocation purement scientifique, régie par la loi de 1901, et la Société EDP Sciences se sont donné pour objectif de publier une série de documents en français dédiés à la rhéologie. Ce premier ouvrage contient essentiellement les textes rédigés par un groupe d'amis réunis à cette occasion sous la conduite de leurs cèlestes Ph. Coussot et J.-L. Grossiord. Chacun vient parler d'un sujet qu'il affectionne, sans souci d'exhaustivité. À l'heure où le livre, selon Bernard Pivot, ne fait plus même un dixième de l'audience TV des spectacles humains organisés sur M6, le GFR fait dans le très sérieux du point de vue médiatique. Il vise pour l'heure un public qui apprécie encore l'effort de la lecture. Mais d'autres opportunités pourront être saisies pour produire des images, d'autant plus que le sujet s'y prête bien. Finalement le présent ouvrage s'adresse aux étudiants scientifiques des Universités et des Écoles, aux industriels, et à la société en général. Je pense en effet que l'intérêt des exposés et le talent des différents auteurs faciliteront une meilleure perception de la rhéologie auprès du public le plus large, ainsi que l'appropriation de son vocabulaire, deux points essentiels pour cette activité interdisciplinaire.

Il est à mon sens crucial que les chercheurs et les enseignants soutiennent les activités interdisciplinaires dans la mesure où les problèmes les plus pertinents et les voies de leur résolution n'ont pas de raison d'appartenir à l'une des disciplines décrétées par Auguste Comte, penseur, philosophe, mais farfelu extrême à ses heures. Il faut que les étudiants soient avertis que l'ouverture disciplinaire est une voie essentielle de l'excellence et de la réussite professionnelle, et qu'ils puissent faire d'autres choix que ceux des seules orientations étroites dans lesquelles trop d'organismes et de responsables pourraient encore plus ou moins les maintenir, compte tenu de leurs rattachements administratifs officiels.

Interdisciplinaire par essence même, la rhéologie fait appel à la chimie, à la physique, à la mécanique, aux mathématiques et à la biologie, qui lui fournissent

des instruments de base, et se montre utile à chacune de ces disciplines. La façon dont elle est née ne laisse aucune doute à ce sujet. C'est aux États-Unis qu'Eugène Cook Bingham (1878-1945) a proposé en 1929 de créer le mot savant rhéologie, composé de deux racines grecques $\rho\epsilon\omega$ et $\lambda\omicron\gamma\omicron\sigma$, en même temps qu'une revue dédiée et un congrès. L'émergence de la rhéologie était liée à l'épanouissement de l'industrie des polymères, et à des coopérations avec le *National Bureau of Standards* à Washington, ainsi qu'à l'*American Institute of Physics*. Par la suite, c'est en 1940 que fut fondé le Club des Rhéologues Britanniques, par des scientifiques qui réalisèrent la similitude entre les difficultés rencontrées par ceux d'entre eux qui voulaient mesurer les propriétés d'écoulement des sécrétions cervicales de vaches, et ceux qui étudiaient les encres d'imprimerie.

À l'issue de la Seconde Guerre mondiale, la rhéologie s'est développée rapidement au niveau international. Depuis 1948 ont été mis en place à la fois un grand Congrès international périodique et un Comité international de rhéologie formel.

Le dernier en date de ces grands congrès a été organisé à Cambridge en Angleterre en août 2000, avec 700 propositions d'articles et autant de participants. Les sociétés de rhéologie de la planète qui totalisent actuellement environ 7 000 membres actifs sont regroupées en trois zones géographiques distinctes : Amériques, Europe, Pacifique.

L'idée européenne ayant conduit à l'organisation périodique de congrès européens de rhéologie depuis 1982, la Société Européenne de Rhéologie a été créée en 1996. Elle décerne en particulier le prix Weissenberg, d'après le nom du savant illustre Karl Weissenberg (1893-1976), renommé dans le domaine des mathématiques, ainsi que pour ses études théoriques et expérimentales sur les rayons X en cristallographie et en médecine, et bien sûr pour ses travaux en rhéologie. Son nom est associé en rhéologie :

1. à l'effet Weissenberg, par lequel de nombreuses substances telles les préparations culinaires grimpent le long d'un axe en rotation malgré les forces de pesanteur et les forces centrifuges,
2. au rhéogoniomètre Weissenberg, qui permet de mesurer les différentes composantes des contraintes en écoulement de cisaillement,
3. à l'hypothèse de Weissenberg, selon laquelle l'une des différences de contraintes normales s'annule en cisaillement simple stationnaire,
4. au nombre de Weissenberg We , le nombre absolument capital de la rhéologie, qui mesure le rapport de l'échelle de temps typique du matériau à l'échelle de temps représentative de l'expérience que l'on fait avec ce matériau.

Le nombre de Weissenberg vient compléter d'autres nombres sans dimension célèbres (par exemple, les hydrodynamiciens ont le nombre de Reynolds et la turbulence inertielle). Comme eux, il se décline de multiples façons dans les

applications de l'ingénieur, ainsi bien sûr que dans les équations, ou au sujet des instabilités.

Pour prendre pied dans les activités de la Société Européenne de Rhéologie, et au-delà, il suffit de se connecter sur la toile. On trouvera alors toute une série de sites interconnectés. Les références aux travaux et aux ouvrages publiés par les rhéologues peuvent se trouver, elles aussi, avec les outils de la recherche informatisée, mais on ne peut manquer de signaler qu'il existe trois revues internationales de très haut niveau scientifique exclusivement dédiées à la rhéologie : le *Journal of Rheology*, *Rheologica Acta*, et le *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*.

Comme le célèbre Monsieur Jourdain de Molière découvrit qu'il avait dit de la prose depuis plus de quarante ans sans le savoir, un grand nombre de personnes avaient pratiqué la rhéologie bien avant que le nom ne soit inventé ou que des organisations soient créées. Trois points de vue sont envisageables.

Les scientifiques qui apprécient les mathématiques aiment bien dire que les premiers travaux en rhéologie sont ceux des savants des XVII^e et XIX^e siècles qui ont largement précédé son identification, tels Newton et Hooke qui sont universellement célébrés pour leurs idées sur la viscosité et l'élasticité. Au XIX^e siècle, des Français, Cauchy, Fourier, Navier et Poisson, et un Britannique, Stokes, ont apporté des contributions essentielles à la théorie du champ. Poiseuille introduisit pour sa part un manomètre et publia ses travaux sur les écoulements capillaires. À la fin du siècle, Couette poursuivit les études de Poiseuille sur les capillaires et construisit la célèbre cellule de Couette. Mais de très nombreux autres savants ont joué un rôle majeur dans l'avancement de la connaissance des problèmes d'écoulement, y compris complexes et non linéaires, dans le champ et aux frontières, et ce dès le XIX^e siècle. L'enseignement au XX^e siècle a rapidement privilégié et isolé les formes mathématiques linéaires les plus simples, et évacué tout le reste, jusqu'à offrir parfois aux étudiants un déficit de sens physique.

Le temps joue un très grand rôle en rhéologie, comme l'atteste le nombre de Weissenberg. Or c'est aussi un thème éternel qui rend quelques dérives inévitables. On rencontre ainsi dans certains travaux des références aux textes sacrés et à des croyances variées bien étrangères à toute activité scientifique. Des détails techniques comme la proximité du r et du t sur les claviers, ou l'intervention intempestive de correcteurs typographiques qui veulent absolument remplacer rhéologie par théologie, ne font qu'accentuer le phénomène. Mais au-delà, toutes les sciences n'ont-elles pas été dans leur histoire soumises à l'épreuve des comportements humains : acharnements d'origine religieuse contre l'évolution des espèces ou la rotation de la Terre, interprétations hasardeuses des paraboles ambiguës énoncées par les philosophes anciens, voire autopersuasion des rayons N, de l'effet Jacq, ou de la mémoire de l'eau. La rhéologie ne peut faire exception.

Le troisième point de vue que je propose est relatif à la connaissance de la matière, au développement des arts et des techniques qui, le plus souvent, sont

préalables aux développements scientifiques, et se sont poursuivis continûment depuis des époques si anciennes que l'on ne sait pas les identifier. Si je dis que « Lucie faisait déjà de la rhéologie en dégustant son yaourt aux fruits », l'anachronisme et le raccourci voulus attirent l'attention sur le fait que l'homme pratique (pas exclusivement) depuis toujours la rhéologie sans le savoir dans chacune de ses trois fonctions de nutrition, de relation et de reproduction.

Les astres, le globe terrestre, les métaux qui ont permis de classer les époques successives de la préhistoire, ont impliqué et impliquent des écoulements complexes, à comprendre encore aujourd'hui.

Les différentes fabrications de pâtes thixotropes fournissent une trame historique sur au moins cinq millénaires. Elles ont donné accès aux pains, modes de conservation des céréales dans un emballage consommable, la croûte, et le geindre sentait tout à fait dans ses muscles les évolutions rhéométriques des pâtes qu'on le chargeait de pétrir. Ses plaintes étaient proportionnelles à la consistance.

Un second exemple de pâte édifiant est fourni par les argiles, utilisées depuis les temps les plus reculés pour des usages domestiques, pour la construction, ou pour l'ornement. Les briques sont probablement les premiers matériaux artificiels que l'homme ait fabriqués, et elles ont traversé tous les âges jusqu'à notre époque, aussi bien sous leur forme crue que cuites. La ville andine de Moquiegua au sud du Pérou qui vient d'être gravement endommagée par un séisme était construite en adobes, briques simplement séchées au soleil. Pour fabriquer une brique, on doit franchir tout d'abord deux phases où la rhéologie est l'élément clé incontournable. On commence par l'apprêt, c'est-à-dire un pétrissage de l'argile avec dégraissage au sable ou engraissement à la chaux, et détrempe avec le moins d'eau possible, et puis c'est l'opération de moulage et découpe, avec contrôle des interactions de paroi, en particulier par saupoudrage de sable. Au pied et à la main, on sent bien les propriétés obtenues, et les produits peuvent être de qualité. Une production mécanisée est plus rentable, à condition de prendre garde aux défauts, et de traiter le problème de rhéologie associé à l'extrusion par exemple.

En somme, la rhéologie est universelle, on la rencontre dans tous les domaines de l'activité humaine aussi bien que dans les phénomènes naturels. Ses applications vont de la mise en forme des produits industriels quel qu'en soit le matériau, aux comportements de la matière vivante, en passant par la tenue des pneumatiques ou la durabilité des constructions. Son impact économique est donc considérable.

Et de surcroît, la rhéologie est très vivante. Les rhéologues sont enthousiastes et ils aiment leur activité. Ils ont la satisfaction de contribuer à des travaux scientifiques significatifs, en prise sur des réalités. Pour tout dire en québécois, la rhéologie c'est le fun.

Jean-Michel PIAU
Grenoble, 9 juillet 2001

Sommaire

1	Des concepts aux outils	9
	Introduction	9
	1. Qu'est-ce qu'un mouvement de cisaillement ?	10
	2. Comment décrire les propriétés d'écoulement des liquides ?	11
	3. Qu'est-ce que la viscoélasticité ?	17
	4. Une analyse viscoélastique essentielle : les tests oscillatoires de faible amplitude	20
	5. Un bref aperçu du domaine non-linéaire	26
	6. Un peu de rhéométrie	31
2	De la macromolécule aux matières plastiques	35
	Introduction	35
	1. Les différents états des matériaux polymères	36
	2. Les grands procédés de mise en forme : importance de la rhéologie	41
	3. Techniques d'études usuelles de la rhéologie des polymères fondus	45
	4. Les principaux comportements des polymères fondus	59
	5. Aspects moléculaires du comportement rhéologique	77
	Conclusion	85
3	Du plasma aux globules sanguins	87
	Introduction	87
	1. Hémorhéologie	89
	2. Les trois niveaux de la circulation sanguine	100
	Conclusion	111

4	Des sauces aux émulsions alimentaires	115
	Introduction	116
	1. Propriétés de systèmes aqueux à base d'épaississants et gélifiants	116
	2. Les systèmes à base d'amidon : exemple des produits laitiers	123
	3. La stabilisation de systèmes dispersés et le rôle des polysides	128
	Conclusion	134

5	Du magma à la neige	137
	1. Les différents types d'écoulement de fluide naturel et leurs enjeux	138
	2. Les laves torrentielles	140
	3. Les laves volcaniques	147
	4. La neige et les avalanches	151

6	Des peintures au ciment	159
	1. Rhéologie des peintures	159
	2. Rhéologie des ciments	167
	3. Les fluides de forage	175
	4. Les matériaux bitumineux en technique routière	183

7	Des crèmes aux vernis à ongle	191
	Introduction	191
	1. Rhéologie des conditions d'application	192
	2. Étude des propriétés rhéologiques de produits cosmétiques modèles	196
	Conclusion	217

Des concepts aux outils

J.-L. Grossiord¹ et D. Quemada²

Ce premier chapitre définit les notions et concepts de base de la rhéologie, qui seront largement utilisés dans cet ouvrage. Sans être exhaustif, il s'efforcera de présenter les outils rhéologiques, en adoptant un point de vue simplifié et didactique, et en évitant le plus possible le recours au formalisme. Cette présentation devrait cependant être suffisamment complète pour permettre à quelqu'un qui n'aurait pas de connaissance particulière du sujet, de comprendre, au moins dans leurs grandes lignes, les différentes présentations de la suite de l'ouvrage. Les lecteurs qui souhaiteraient élargir leur connaissance des bases théoriques et expérimentales de la rhéologie sont renvoyés à l'un des articles ou ouvrages généraux dont la liste figure dans les références bibliographiques.

Ce chapitre, destiné à faciliter la lecture de l'ensemble de l'ouvrage, utilise une description unificatrice s'agissant en particulier des notations et unités. Ce sont en effet les mêmes grandeurs, notations et unités qui serviront à décrire les propriétés rhéologiques mises en jeu dans les applications extrêmement diverses abordées. Le point de vue adopté sera essentiellement descriptif et phénoménologique, réservant aux chapitres suivants les explications microscopiques et moléculaires.

Introduction

Bien que la rhéologie intègre l'étude de l'ensemble des substances, qu'elles soient liquides ou solides, les applications envisagées dans cet ouvrage concernent presque exclusivement les liquides. Dans ces conditions, ce chapitre se limitera à la présentation des propriétés rhéologiques des seuls liquides. Il faut cependant être bien conscient du fait que la notion de liquide, complexe, recouvre une réalité très diverse : il existe des liquides très fluides comme l'eau, les solvants organiques, les solutions et dispersions diluées, mais aussi des substances beaucoup plus

¹ Laboratoire de Physique Pharmaceutique, UFR Pharmaceutique, 5 rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex.

² Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physicochimique, CNRS-ESA 7057, Université Paris 7 Denis Diderot, 2 place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05.

visqueuses et consistantes dont l'aspect peut évoquer un état pâteux, semi-solide, voire même solide. Cette différence d'appréciation est souvent due à la très large gamme des échelles de temps des différents mécanismes d'écoulement. Alors que l'écoulement sous le seul effet de la pesanteur est instantané dans le cas des liquides de faible viscosité, il n'en est plus de même pour des substances pâteuses ou semi-solides. Un polymère fondu de structure enchevêtrée, ou encore du verre, finissent par s'écouler à condition d'attendre suffisamment longtemps. Dans certains cas, on peut observer un début d'écoulement significatif seulement après quelques heures, quelques années voire même quelques siècles (exemple du verre des vitraux des cathédrales). C'est la signification des formules célèbres attribuées à Héraclite (« *Tout s'écoule* ») ou à la prêtresse Déborah (« *Même les montagnes s'écoulent devant l'Éternel* »). Il est remarquable de constater que, malgré ces différentes échelles de temps, ce sont les mêmes grandeurs et les mêmes lois de comportement qui régissent l'écoulement de ces liquides.

En plus de leurs propriétés visqueuses, qui feront l'objet d'une présentation indépendante, la plupart des liquides possèdent également des propriétés élastiques. On verra que ces propriétés sont d'autant plus marquées que le liquide possède une organisation moléculaire plus complexe. La *viscoélasticité* concerne l'étude de l'ensemble des propriétés visqueuses et élastiques des substances. Elle fera l'objet d'une présentation qui, bien que relativement sommaire devrait sensibiliser le lecteur à ce mode d'analyse extrêmement puissant, et lui permettre de suivre certains des développements des chapitres suivants.

Mais avant de définir ces différentes propriétés, il sera nécessaire d'introduire la notion de mouvement de cisaillement. Nous nous limiterons en effet à l'étude des seuls *mouvements de cisaillement* qui représentent les mouvements les plus fréquemment mis en œuvre en rhéologie.

1. Qu'est-ce qu'un mouvement de cisaillement ?

Un exemple particulièrement simple de cisaillement concerne le mouvement d'un échantillon entre deux surfaces planes, l'une au repos, l'autre animée d'un déplacement parallèle à elle-même. Ce mouvement peut être celui d'une peinture brossée sur un mur, d'une crème cosmétique étendue sur la peau, du beurre étalé sur une tranche de pain... (Fig. 1.1).

Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau s'écoule en couches planes, parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre 0 pour la couche au contact de la surface fixe et V pour la couche au contact avec la surface mobile. On admet en effet que les couches de matériau au contact avec les deux surfaces planes sont solidaires de ces surfaces ; c'est ce qu'on appelle l'hypothèse de non-glissement à la paroi.

Deux grandeurs vont permettre de caractériser quantitativement le cisaillement.

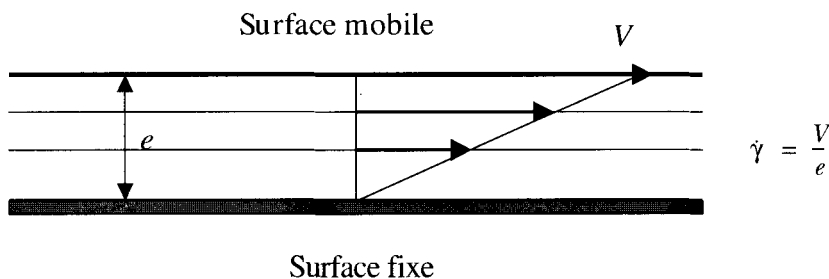


Figure 1.1 : Mouvement de cisaillement entre deux surfaces planes.

L'une est la *vitesse de cisaillement*, encore appelée *gradient de vitesse*³, qu'on notera $\dot{\gamma}$: elle caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites et est égale au quotient de la vitesse V et de l'épaisseur e de l'échantillon (Fig. 1.1). La vitesse étant une longueur divisée par un temps, ce quotient s'exprime donc en inverse de seconde (s^{-1}). La valeur de la vitesse de cisaillement dépend par conséquent, non seulement de la vitesse de déplacement de la couche mobile mais aussi, et de façon critique, de l'épaisseur e cisailée. Si cette dernière est faible, on peut atteindre des vitesses de cisaillement très élevées, même avec des vitesses de déplacement relativement faibles, et inversement.

L'autre est la *contrainte de cisaillement*. Sous l'effet du déplacement relatif des différentes couches, il apparaît en effet des forces de frottement entre les couches, forces qui s'exercent tangentiellement à la surface de ces couches. On a l'habitude de rapporter ces forces à l'unité de surface et de définir ainsi ce qu'on appelle la contrainte de cisaillement qu'on notera τ , et qui s'exprime en pascal (Pa).

Il est bien évident que les mouvements de cisaillement réels ne possèdent pas toujours une symétrie plane de translation. C'est ainsi que la plupart des viscosimètres et rhéomètres sont rotatifs et présentent des symétries cylindrique coaxiale, ou cône-plateau, ou plateau-plateau. De même, ces mouvements de cisaillement ne sont pas toujours engendrés par le déplacement d'une paroi solide. Dans de nombreuses applications, le cisaillement est provoqué par une différence de pression appliquée aux extrémités de l'échantillon, ou encore par le seul effet de la pesanteur : c'est le cas des écoulements dans les tubes cylindriques, qu'il s'agisse de canalisations industrielles, de vaisseaux sanguins, de tubes capillaires...

2. Comment décrire les propriétés d'écoulement des liquides ?

Intuitivement, il est clair que la valeur de la contrainte de cisaillement va en général croître avec la vitesse de cisaillement, mais que le rapport entre ces deux

³ En toute rigueur, la vitesse de cisaillement et le gradient de vitesse sont des notions qui coïncident seulement pour des écoulements présentant des symétries particulières comme l'écoulement plan ou l'écoulement à travers un tube cylindrique.

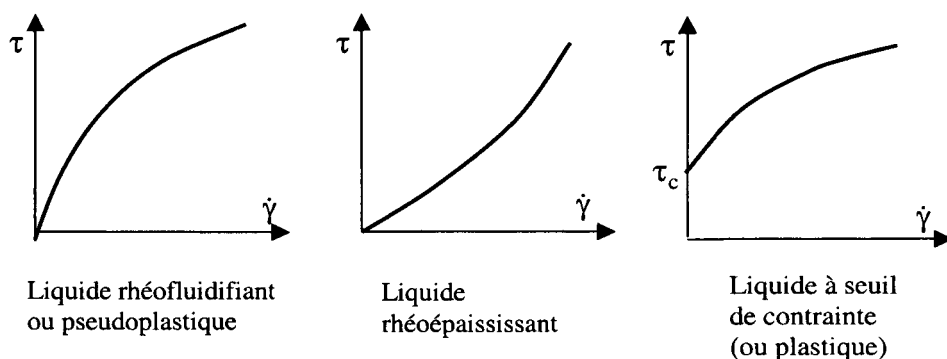


Figure 1.2 : Rhéogramme des différents comportements.

grandeurs va dépendre des propriétés du liquide considéré. Ce rapport de la contrainte à la vitesse de cisaillement est appelé coefficient de *viscosité*. Noté η , il s'exprime en pascal·seconde (Pa·s). On pourrait croire que ce coefficient suffit à caractériser les propriétés d'écoulement des échantillons, à une température donnée. C'est vrai dans le cas des *liquides newtoniens* pour lesquels il y a proportionnalité entre contrainte et vitesse de cisaillement, si bien que la viscosité est indépendante du cisaillement. Mais ce n'est plus vrai dans le cas des *liquides non newtoniens*, pour lesquels la relation de proportionnalité n'est plus vérifiée, et qui présentent un comportement en écoulement beaucoup plus riche et complexe.

Le graphe qui représente l'évolution de la contrainte en fonction de la vitesse de cisaillement est appelé *rhéogramme*. Il résume l'ensemble des propriétés d'écoulement de l'échantillon. On a l'habitude de dresser une typologie des différents comportements selon le profil du rhéogramme représentatif. On distinguera principalement (Fig. 1.2) :

- le comportement *rhéofluidifiant* (encore appelé *pseudo-plastique*) qui est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le bas. On en déduit facilement que la viscosité décroît lorsque le cisaillement augmente : le liquide devient moins visqueux et donc plus « fluide » lorsque le cisaillement croît ;
- le comportement *rhéoépaississant* (encore appelé *dilatant*) qui est défini par un rhéogramme dont la concavité est tournée vers le haut : le liquide devient plus visqueux et donc plus « épais » lorsque le cisaillement croît ;
- le comportement à seuil de contrainte (encore appelé *plastique*), qui est défini par un rhéogramme présentant une contrainte critique appelée *seuil d'écoulement* : le matériau ne s'écoule qu'au-delà de cette contrainte critique.

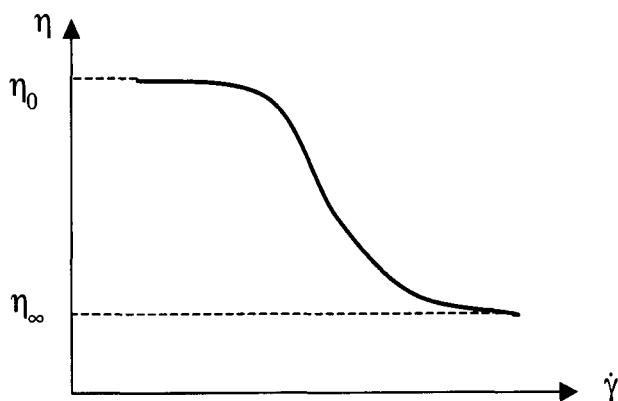


Figure 1.3 : Comportement rhéofluidifiant.

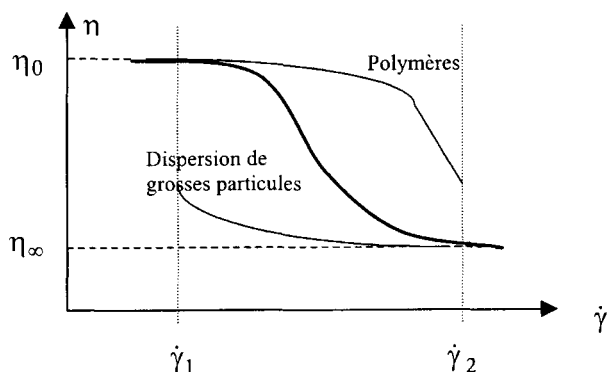


Figure 1.4 : Inflexion du rhéogramme en fonction de la taille des éléments du fluide.

Le comportement rhéofluidifiant, qui est de loin le plus fréquent est souvent défini par un graphe qui est représenté dans le système de coordonnées $(\eta, \dot{\gamma})$ et non plus $(\tau, \dot{\gamma})$. Cette nouvelle représentation (Fig. 1.3), équivalente à la précédente, permet de mettre en évidence l'existence de deux plateaux newtoniens, définis pour les faibles et hautes vitesses de cisaillement. Les valeurs correspondantes des viscosités seront notées η_0 et η_∞ .

Soulignons cependant que l'observation de ces deux plateaux newtoniens n'est pas toujours possible : cela dépendra évidemment de la position du point d'inflexion I du rhéogramme dans la fenêtre d'observation $(\dot{\gamma}_1, \dot{\gamma}_2)$, imposée par l'appareil. Par exemple, pour les polymères fondus ou en solution concentrée, seule la partie à gauche du point I est pratiquement observée (Fig. 1.4). On peut montrer que la « taille » moyenne des éléments constituant le fluide complexe est un des paramètres qui influe le plus sur la position de I .

Encadré 1.1. Un peu de modélisation mathématique

Il est utile de savoir qu'il existe des modèles mathématiques d'ajustement des rhéogrammes disponibles maintenant dans la plupart des logiciels de traitement des rhéomètres. Ces modèles s'expriment sous la forme :

$$\tau = f(\dot{\gamma})$$

la viscosité étant définie dans tous les cas par :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{f(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}}$$

Les équations suivantes sont quelques exemples de modèles mathématiques disponibles dans la plupart des logiciels de traitement actuels et adaptés aux différents comportements en écoulement, d'une part des fluides pseudo-plastiques (rhéofluidifiants) et, d'autre part des fluides plastiques (à seuil d'écoulement).

• *Fluides rhéofluidifiants (pseudo-plastiques)*

Loi de puissance : $\tau = K\dot{\gamma}^n$ $\eta = K\dot{\gamma}^{n-1}$

Loi de Cross : $\tau = \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ $\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + (C\dot{\gamma})^n}$

• *Fluides plastiques*

Loi de Casson : $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_c} + \sqrt{\beta\dot{\gamma}}$ $\sqrt{\eta} = \sqrt{\frac{\tau_c}{\dot{\gamma}}} + \sqrt{\beta}$

Loi de Herschel-Bulkley : $\tau = \tau_c + K\dot{\gamma}^n$ $\eta = \frac{\tau_c}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1}$

Ces modèles permettent de décrire l'ensemble du rhéogramme et d'obtenir ainsi une signature exhaustive des propriétés d'écoulement.

2.1. Quelques ordres de grandeur

Selon le liquide considéré et selon la vitesse de cisaillement appliquée, la valeur de la viscosité peut couvrir des intervalles très larges. Selon la nature des liquides, l'intervalle maximal s'étend typiquement entre 10^{-3} Pa·s (cas de l'eau) et 10^{13} Pa·s (cas du verre fondu) ; ce qui représente une variation de 16 décades. On retrouve là, au plan quantitatif, les différences déjà mentionnées entre des liquides fluides et des substances pâteuses ou semi-solides. Pour certaines substances rhéofluidifiantes par exemple, le caractère non newtonien est à ce point marqué que les viscosités η_0 et η_{∞} peuvent différer couramment de 3 ou 4 ordres de grandeur, voire davantage.

Dans ces conditions, si l'on veut prévoir la réponse rhéologique de ces liquides dans certaines applications, il est nécessaire de savoir estimer les valeurs des

Tableau 1.1 : Quelques valeurs de viscosité de substances usuelles à température ambiante (en Pa·s, ordres de grandeur).

Air	10^{-5}
Eau	10^{-3}
Huile d'olive	10^{-1}
Glycérine	10^0
Miel	10^1
Polymères fondus	10^3
Bitume	10^8

vitesse de cisaillement mises en œuvre. Il existe une formule très générale, directement déduite de la relation de définition, et s'appliquant à n'importe quel liquide, qu'il soit newtonien ou non newtonien, qui fournit un ordre de grandeur approximatif de la vitesse de cisaillement :

$$\dot{\gamma} = \frac{\text{vitesse maximale}}{\text{Épaisseur de la zone cisailée}}.$$

Dans le cas d'un écoulement à travers un tube cylindrique, écoulement qui est caractérisé par un gradient de vitesse hétérogène, on préfère utiliser la relation suivante :

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}.$$

Cette relation n'est valable en toute rigueur que pour un liquide newtonien. En effet, directement déduite de la loi de Poiseuille, elle permet d'obtenir la vitesse de cisaillement maximale dans le tube (valeur à la paroi du tube) en fonction du débit volumique à travers le tube Q et du rayon du tube R .

Il faut retenir que, selon les applications considérées, la vitesse de cisaillement est susceptible de varier dans des intervalles très étendus. Si l'on considère par exemple l'industrie des peintures, le gradient de vitesse peut varier de 10^{-2} s^{-1} (coulure) à 10^5 s^{-1} (pulvérisation). L'étalement de sauces de couchage sur du papier met en œuvre des cisaillements encore plus élevés qui peuvent atteindre 10^6 voire 10^7 s^{-1} . Cela pose parfois des problèmes si l'on désire simuler sur le plateau d'un rhéomètre les conditions d'application, dans la mesure où aucun rhéomètre, même très perfectionné, n'est capable à lui seul de couvrir une gamme aussi étendue. Signalons que les possibilités d'extrapolation des modèles théoriques d'ajustement sont parfois mises à profit pour prévoir la réponse rhéologique d'un liquide pour une vitesse de cisaillement inaccessible expérimentalement.

2.2. Des propriétés d'écoulement singulières : les liquides thixotropes

Jusqu'à présent, on a supposé implicitement que les comportements rhéologiques présentés étaient indépendants de l'histoire mécanique antérieure de l'échantillon, et qu'en particulier les rhéogrammes obtenus par cisaillement croissant et décroissant étaient superposables. Ce n'est pas toujours le cas : pour certains liquides, le graphe qui décrit un cycle de cisaillement montée-palier-descente (constitué par une phase de cisaillement croissant, une phase de cisaillement constant et une phase de cisaillement décroissant) présente une boucle d'hystérésis, ce qui traduit un comportement dépendant de l'histoire passée de l'échantillon.

Un cas particulier important et très connu d'un tel comportement est celui d'un liquide *thixotrope*, qui possède des propriétés très spécifiques :

- Il possède un caractère rhéofluidifiant qui se manifeste par une diminution de la viscosité lors de la montée.
- Les effets de cette fluidification ne se produisent pas en totalité dès l'application du cisaillement. Ils se produisent aussi de façon retardée dans le temps : le cisaillement induit une déstructuration qui se manifeste de façon différée ; si bien que la courbe descente est située en dessous de la courbe montée ; ce qui signifie que, pour une même valeur de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement, la viscosité est plus faible à la descente qu'à la montée.
- On ne parlera de thixotropie que si le liquide considéré ne régénère sa structure initiale qu'après un temps de repos suffisant. Comme la déstructuration, cette restructuration (qu'on appelle aussi de façon abusive « reprise de thixotropie ») ne se produit pas instantanément mais, là encore, de façon différée dans le temps. Et c'est d'ailleurs principalement en jouant sur ces temps de restructuration que les liquides thixotropes présentent de nombreuses applications (peintures, vernis à ongle...).

Détaillons un peu l'exemple des peintures thixotropes qui doivent cette propriété à l'ajout de fines particules (comme de l'argile). Ces dernières sont responsables de la formation de larges structures au repos (ainsi qu'à faible cisaillement), associée à une viscosité η_0 très élevée. Lorsque le cisaillement croît, la déstructuration progressive de ces structures conduit à une viscosité η_∞ beaucoup plus faible que η_0 . On a ainsi un produit qui répond bien à l'attente de l'utilisateur, c'est-à-dire un produit dont l'étalement sur une surface (qui se fait sous cisaillement élevé) est facilité par sa faible viscosité, tandis que sa forte viscosité au repos permet d'éviter les coulures. Mais cette dernière caractéristique ne peut intervenir que si la cinétique de restructuration (*i.e.* la viscosité élevée) est suffisamment rapide en comparaison de la mise en écoulement du film de peinture sous l'action de la pesanteur, avant le séchage du film. On voit là le rôle très important que jouent les temps caractéristiques liés aux cinétiques d'évolution

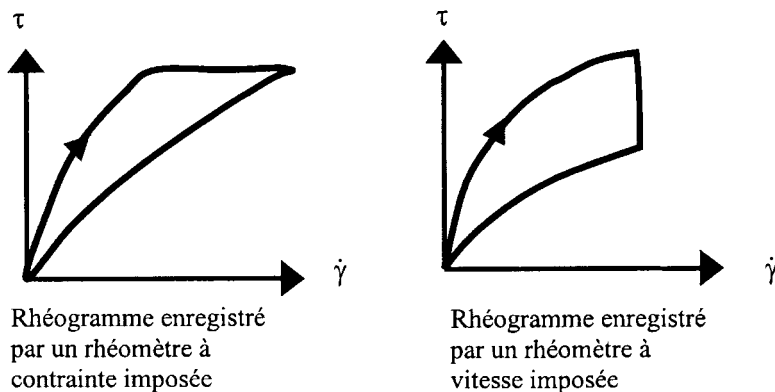


Figure 1.5 : *Rhéogrammes d'un même liquide thixotrope.*

de la structure interne du matériau, et par conséquent, l'importance de leur détermination expérimentale.

La figure 1.5 représente deux rhéogrammes complets montée-palier-descente d'un même liquide thixotrope, enregistrés sur deux rhéomètres, l'un piloté en contrainte et l'autre en vitesse. Il est clair en effet que, selon le mode de pilotage, la phase palier sera décrite par un segment horizontal ($\tau = \text{Cte}$) ou vertical ($\dot{\gamma} = \text{Cte}$).

La discussion du cas des peintures – mais cela est vrai pour tous les fluides thixotropes – montre bien le couplage entre un temps t_C , caractéristique de la déstructuration ou de la restructuration, d'une part, et la durée d'observation t_E (\approx le temps de séchage pour les peintures), d'autre part. Pour caractériser ce couplage, on utilise parfois un nombre égal au rapport de t_C sur t_E , qui est appelé nombre de Déborah, De (du nom de la prêtresse dont il a été question dans l'introduction) ou encore nombre de Weissenberg. De plus, soulignons que ces changements de structure n'ont lieu que si l'amplitude de l'excitation dépasse une valeur critique. Au-dessous de cette valeur, on observe un comportement qualifié de linéaire, avec une viscosité constante (*i.e.* un comportement newtonien) puisqu'aucun changement de structure n'a eu lieu.

Mais la nature de ce comportement dépend encore de la valeur de De : comportement élastique aux temps courts ($De \gg 1$) et comportement visqueux aux temps longs ($De \ll 1$), le domaine intermédiaire ($De \approx 1$) étant celui du comportement viscoélastique. C'est ce dernier comportement qui va être discuté maintenant.

3. Qu'est-ce que la viscoélasticité ?

Tous les liquides présentent des propriétés visqueuses. Mais, à condition de posséder une structure relativement complexe, ils présentent également des propriétés élastiques. Cette élasticité se manifeste en particulier par le fait que,

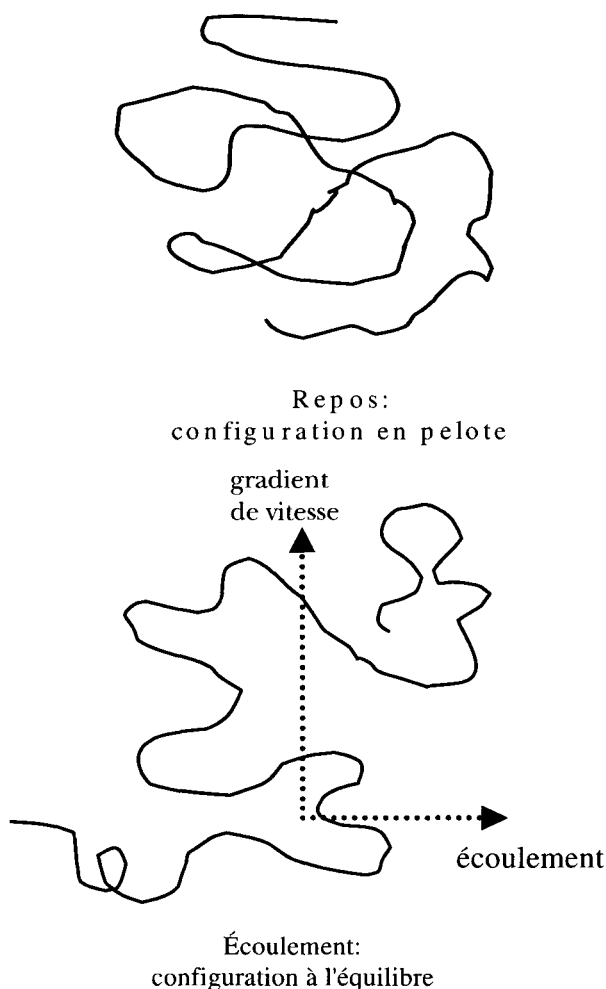


Figure 1.6 : Configurations des macromolécules en solution.

lorsqu'on applique ou lorsqu'on supprime brutalement un cisaillement, il apparaît un régime transitoire pendant lequel la structure de l'échantillon évolue avant de se stabiliser. Si l'on considère par exemple le cas d'une solution de polymère, l'application brutale d'un cisaillement va faire évoluer la conformation des macromolécules d'une configuration repliée sur elle-même (de type pelote statistique) à une configuration plus étirée (Fig. 1.6). Il est facile de comprendre qu'en passant de l'état de repos à l'état d'équilibre sous cisaillement, la macromolécule emmagasine de l'énergie élastique, qu'elle est susceptible de restituer après suppression du cisaillement : tout se passe comme si la macromolécule jouait le rôle d'un ressort.

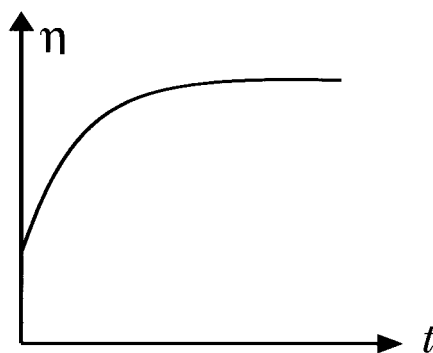


Figure 1.7 : *Fluage d'un liquide viscoélastique.*

Les processus mis en jeu pour atteindre la configuration d'équilibre sont des mécanismes de réarrangement moléculaire. On imagine que, si on a affaire à une structure complexe, il y aura plusieurs processus de réarrangement moléculaire. Si on considère par exemple un polymère fondu à longue chaîne dans un état enchevêtré, il est évident que la chaîne va réagir à l'application d'un cisaillement brutal par des mécanismes différents. Certains vont faire intervenir les mouvements locaux des segments et monomères : ce sont des mouvements à petite échelle qui seront caractérisés par des temps « courts » (avec la même signification que celle adoptée lors de la définition du nombre de Déborah). Ces mouvements mettent donc en jeu l'élasticité des chaînes, d'abord une élongation brutale, qui correspond à l'*élasticité instantanée*, suivie, en général, d'une élongation ralentie par les frottements internes des chaînes, qui correspond à l'*élasticité retardée*. D'autres mécanismes vont faire intervenir des mouvements de l'ensemble de la chaîne : ce sont les mouvements à grande échelle (mouvements de reptation, par exemple) qui seront caractérisés par des temps « longs » et qui correspondront à l'écoulement du matériau. Les tests transitoires qui consistent à imposer brutalement une contrainte constante (test de *fluage*) ou une vitesse de déformation constante (test de *relaxation*), permettent théoriquement d'obtenir le spectre de ces temps de réarrangement moléculaire, et qui sont appelés respectivement temps de retard et temps de relaxation.

C'est pourquoi l'état d'équilibre sous cisaillement n'est pas atteint instantanément. Dans le cas particulier du fluage résultant de l'application brutale d'une contrainte, on observe que la viscosité augmente avec le temps jusqu'à atteindre un plateau lorsque la configuration d'équilibre est atteinte (Fig. 1.7). On parlera d'*élasticité retardée*, par opposition à l'élasticité instantanée de l'état solide.

Nous reviendrons au § 5.1, dans le cas particulier des tests de relaxation, sur ces propriétés des régimes transitoires.

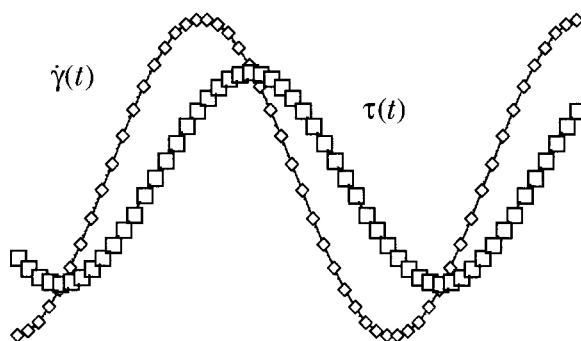


Figure 1.8 : Analyse oscillatoire d'un liquide viscoélastique.

4. Une analyse viscoélastique essentielle : les tests oscillatoires de faible amplitude

4.1. Quelques définitions

Bien que les tests transitoires (relaxation et fluage) soient souvent utilisés, le test viscoélastique de loin le plus puissant et le plus fréquemment mis en œuvre est *l'analyse oscillatoire* encore appelée *dynamique*. Ce test consiste à imposer à l'échantillon un cisaillement oscillatoire de pulsation donnée ω . Il ne s'agit donc plus d'un test transitoire mais d'un régime harmonique permanent. Plus précisément, au cours de ce mouvement périodique, contrainte $\tau(t)$ et vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$ évoluent sinusoïdalement au cours du temps, avec la même pulsation mais en présentant un certain déphasage l'une par rapport à l'autre (Fig. 1.8).

À partir de l'analyse des signaux sinusoïdaux contrainte et vitesse de cisaillement, il est possible de définir un certain nombre de grandeurs viscoélastiques dynamiques caractéristiques de l'échantillon. Parmi les quantités les plus utilisées, on considérera :

- le déphasage ϕ entre la vitesse et la contrainte de cisaillement. Il faut souligner que, dans la plupart des ouvrages spécialisés, on utilise plutôt le déphasage δ entre la contrainte et une grandeur qui est la déformation de cisaillement, et que nous n'avons pas défini pour simplifier l'exposé. La relation entre ϕ et δ s'écrit : $\delta = (\pi/2) - \phi$. Pour nous conformer à l'usage, nous considérerons préférentiellement dans la suite de l'exposé le déphasage δ ;
- le rapport $G^* = \frac{\tau_0}{\gamma_0}$ où τ_0 et γ_0 représentent respectivement les amplitudes maximales de la contrainte et de la déformation. Ce rapport est appelé module de cisaillement ou de rigidité⁴.

⁴ Dans le cadre d'un formalisme complexe utilisé par les spécialistes, ce module est également appelé module complexe (plus exactement module du module complexe).

Dans la pratique, on préfère souvent utiliser les deux grandeurs fondamentales de la rhéologie dynamique qui sont le module de conservation G' et le module de perte G'' , qui sont définis par les relations :

$$\begin{aligned} G' &= G^* \cos \delta \\ G'' &= G^* \sin \delta. \end{aligned}$$

Ces modules présentent des propriétés à ce point importantes qu'il est courant d'entendre parler du G' ou du G'' , et cela par des utilisateurs industriels qui ne sont pas spécialisés en rhéologie. Ils ont la dimension d'une contrainte et s'expriment donc en pascal (Pa). On peut démontrer que l'énergie élastique emmagasinée et restituée au cours d'une période est proportionnelle à G' , alors que l'énergie dissipée par frottement visqueux au cours d'un même cycle est proportionnelle à G'' ; si bien que G' et G'' décrivent respectivement les propriétés élastiques et visqueuses de l'échantillon. Ces modules sont d'ailleurs fréquemment appelés *module élastique* (pour G') et *module visqueux* (pour G''). Le déphasage δ est donc relié à ces deux modules par la relation

$$\tan \delta = G''/G'$$

qui montre que ce déphasage a une valeur qui varie entre 0° (pour un solide élastique parfait, donc pour $G'' = 0$) et 90° (pour un liquide visqueux entièrement dépourvu d'élasticité, donc pour $G' = 0$). Si bien que ce déphasage joue le rôle d'un indicateur très précieux du partage entre les propriétés élastiques et visqueuses : il est clair que si la valeur de δ est comprise entre 0° et 45° , l'échantillon a un comportement plus élastique que visqueux ; alors que c'est le contraire si la valeur de δ est comprise entre 45° et 90° . Notons que δ et $\tan \delta$ sont respectivement appelés *angle de perte* et *tangente de perte*.

Toutes les grandeurs rhéologiques dynamiques qui viennent d'être définies (déphasage δ , modules G^* , G' et G'') dépendent de la substance considérée ainsi que de la température. De façon plus surprenante, elles dépendent aussi de la fréquence ω du cisaillement. Un échantillon peut avoir un comportement très visqueux à une certaine fréquence et très élastique à une autre. Si bien que le partage entre les propriétés élastiques et visqueuses dépend de façon critique de cette fréquence ω . Les graphes de la figure 1.9 illustrent cette propriété essentielle : ils représentent l'évolution de G' et de G'' en fonction de ω pour des polymères liquides à structure enchevêtrée. On observe que ces graphes présentent un point de croisement $G'-G''$; si bien que le polymère est plus visqueux qu'élastique à « faible » fréquence (c'est-à-dire à une fréquence inférieure à la fréquence de croisement) et plus élastique que visqueux à fréquence « élevée » (c'est-à-dire à une fréquence supérieure à la fréquence de croisement).

Ce comportement, qui est commun à la plupart des liquides viscoélastiques, peut s'expliquer par des analyses moléculaires qui diffèrent selon la structure de l'échantillon. Dans le cas d'un polymère liquide enchevêtré, on peut comprendre assez facilement l'origine d'un tel comportement en remarquant que les chaînes macromoléculaires adjacentes forment des boucles d'enchevêtrement topologique les unes avec les autres : pour les « faibles » fréquences, la durée de la période

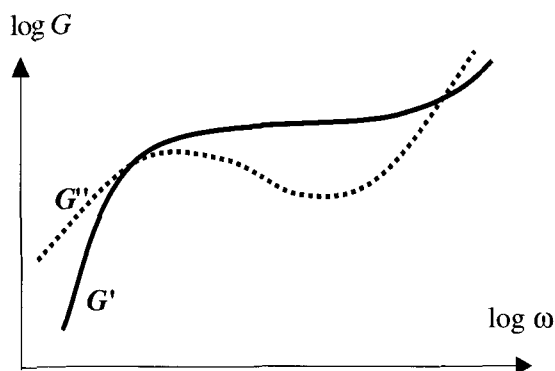


Figure 1.9 : Évolution de G' et de G'' en fonction de ω pour des polymères liquides à structure enchevêtrée.

de cisaillement est suffisamment longue pour permettre aux boucles de se dénouer, si bien que le polymère présente des propriétés liquides ; à l'inverse, pour les « hautes » fréquences, la période est trop courte pour que les enchevêtrements se défassent, si bien que le polymère a tendance à se comporter comme un réseau réticulé, les boucles d'enchevêtrement jouant le rôle de liaisons chimiques.

Cette dépendance des grandeurs rhéologiques oscillatoires en fonction de la fréquence provient donc du fait que le régime harmonique joue en quelque sorte le rôle d'un filtre qui ne sélectionne et n'excite que les temps propres du matériau dont la valeur est voisine de l'inverse de la pulsation utilisée. Cette propriété permet une très grande richesse de caractérisation : si l'on désire obtenir une description relativement complète voire exhaustive, il ne suffira pas d'enregistrer les principales grandeurs à une fréquence donnée, mais il faudra déterminer la réponse dynamique sur une gamme de fréquences suffisamment étendue pour exciter l'ensemble des temps propres de la structure.

4.2. Quelques applications de l'analyse oscillatoire

Sans prétendre à l'exhaustivité, il est intéressant de présenter quelques exemples d'applications de la rhéologie dynamique, qui illustrent la puissance, la diversité et la richesse de caractérisation de ce type d'analyse dont l'interprétation ne nécessite pas nécessairement de recourir à un formalisme complexe.

4.2.1. Caractérisation d'une structure donnée au voisinage de l'équilibre

Par sa puissance de description, la viscoélasticité dynamique permet une identification extrêmement précise de la structure de l'échantillon étudié⁵. Pour

⁵ Il s'agit ici de la structure au repos, puisqu'on applique une oscillation de faible amplitude de part et d'autre d'un cisaillement nul. Mais on peut généraliser cette méthode à l'analyse de la structure stationnaire atteinte sous un cisaillement constant donné (c'est donc une structure « hors d'équilibre ») en superposant l'oscillation de faible amplitude à ce cisaillement constant.

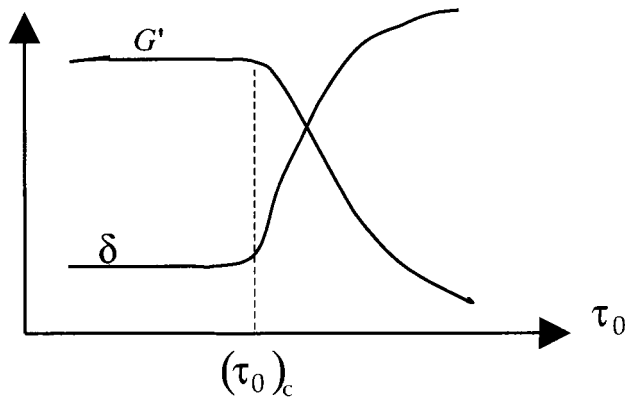


Figure 1.10 : Recherche de la zone de réponse linéaire d'un échantillon.

que cette caractérisation soit indépendante de l'amplitude maximale du cisaillement (contrainte ou vitesse), il faut travailler dans ce qu'on appelle le régime linéaire, c'est-à-dire un régime pour lequel il y a proportionnalité entre la contrainte $\tau(t)$ et la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}(t)$. Bien entendu, la limite entre le régime linéaire et le régime non linéaire dépend du matériau considéré : il existe des matériaux extrêmement fragiles pour lesquels la limite intervient pour des valeurs extrêmement faibles de la contrainte et de la vitesse de cisaillement. Si bien qu'on est souvent amené à travailler dans le domaine des *microcisaillements*. Avant de mettre en œuvre une analyse viscoélastique, il est par conséquent primordial d'identifier la zone de réponse linéaire de l'échantillon. On y parvient en enregistrant l'évolution des valeurs des principales grandeurs dynamiques en fonction de l'amplitude maximale de la contrainte ou de la vitesse de cisaillement (τ_0 ou $\dot{\gamma}_0$).

La figure 1.10, qui représente l'évolution du module G' et du déphasage δ , fournit un exemple d'un tel enregistrement. On observe que les valeurs de G' et de δ demeurent sensiblement constantes, tant que l'amplitude maximale de la contrainte reste inférieure à une certaine valeur critique $(\tau_0)_c$. Au-delà de cette valeur, G' et δ évoluent rapidement. L'existence de la zone plateau définit la zone de réponse linéaire de l'échantillon.

Travaillant dans cette zone, il est alors possible d'obtenir une signature très précise des propriétés viscoélastiques linéaires de la substance. Cette carte d'identité peut être fournie par un enregistrement des principales grandeurs dynamiques lors d'un balayage en fréquence (à température constante), ou encore lors d'un balayage en température (à fréquence constante). À la limite, la simple mesure de G' et de G'' , à une température et à une fréquence fixées, peut s'avérer suffisamment discriminante pour fournir une identification valable.

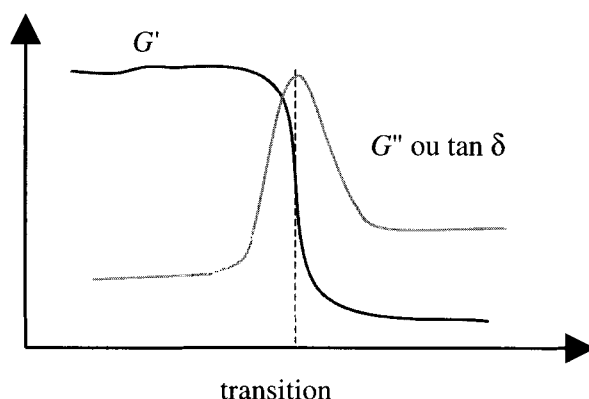


Figure 1.11 : Mise en évidence d'une transition.

4.2.2. Mise en évidence de transitions

Une autre application concerne la mise en évidence de transitions, qu'il s'agisse d'une gélification, d'une réticulation, d'une transition de phase... Lors d'une telle transition, on observe en général simultanément (Fig. 1.11) :

- une variation souvent très marquée de G' , immédiatement suivie par un point d'inflexion ;
- un maximum pour G'' ou pour $\tan \delta$.

Cette propriété est fréquemment mise à profit pour déterminer les températures de fusion, de transition vitreuse, mais aussi de transitions secondaires. On peut également à l'aide de cette méthode déterminer le seuil d'écoulement d'un liquide plastique.

4.2.3. Suivi de cinétiques

Il est possible, par un enregistrement de l'évolution des grandeurs dynamiques en fonction du temps, de caractériser quantitativement différentes cinétiques (de réticulation, de gonflement, de restructuration...). La figure 1.12 illustre le principe de la méthode dans le cas d'un liquide thixotrope qui a été préalablement soumis à un fort cisaillement et qui est partiellement déstructuré. L'évolution au cours du temps du module G' et du déphasage δ permet de suivre la restructuration progressive de l'échantillon, et cela en s'assurant que les microcisaillements utilisés sont suffisamment petits pour ne pas perturber cette reprise.

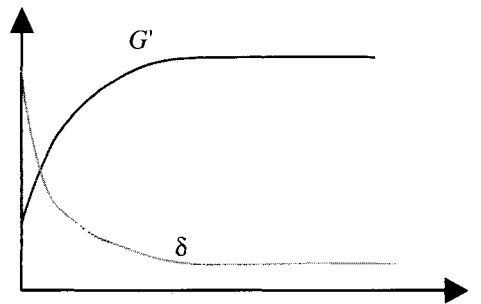
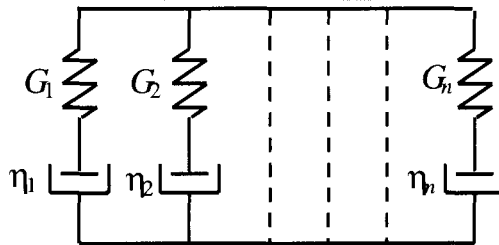


Figure 1.12 : Restructuration progressive d'un échantillon thixotrope.

Encadré 1.2. Détermination des temps propres caractéristiques d'une structure

Il s'agit là d'un objectif plus ambitieux qui consiste à caractériser le spectre des temps propres (de relaxation ou de retard) de l'échantillon. Son caractère un peu formel le situe à la limite du cadre de cet ouvrage. En restant à un niveau qualitatif, on a vu précédemment que les grandeurs rhéologiques dynamiques dépendaient des temps caractéristiques de la structure.



Modèle de Maxwell généralisé

$$G'(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \theta_i^2}{1 + \omega^2 \theta_i^2}$$

$$G''(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega \theta_i}{1 + \omega^2 \theta_i^2}$$

$$\theta_i = \frac{\eta_i}{G_i} : \text{temps de relaxation de la } i\text{-ème branche}$$

Plus précisément, on peut montrer que les modules $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ possèdent des expressions analytiques relativement simples, qui font intervenir les paramètres d'un modèle analogique représentatif de la substance et qu'on appelle le *modèle de Maxwell généralisé*. Parmi ces paramètres figurent un ensemble de paramètres θ_i qui sont les *temps de relaxation* du matériau. On comprend dès lors que l'analyse des graphes expérimentaux $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ est susceptible de fournir les temps de relaxation du modèle et au-delà d'en déduire des informations de microstructure.

5. Un bref aperçu du domaine non-linéaire

Le paragraphe précédent a montré la richesse des informations susceptibles d'être extraites de l'analyse des réponses sous microcisaillement oscillant⁶. Cependant, en raison même de son caractère linéaire, ce régime limite ces informations aux propriétés du matériau à l'équilibre⁷ et ne permet donc pas d'étudier les changements de structure (dé- et restructuration) ainsi que les cinétiques qui leur sont associées. En effet, de tels changements exigent que l'amplitude de l'excitation soit suffisamment grande, c'est-à-dire de sortir du domaine linéaire.

Nous avons déjà signalé que, pour les observations aux « temps longs » ($De \ll 1$), ces changements de structure se traduisaient par des variations de la viscosité avec le cisaillement, c'est-à-dire que la relation contrainte-vitesse de cisaillement n'était plus une relation de proportionnalité (donc, en d'autres termes, était non linéaire). Aux « temps courts » ($De \gg 1$), il en est de même de la relation entre la contrainte appliquée τ et la réponse, caractérisée par la *déformation élastique* γ . Cette relation a la forme simple⁸ :

$$\tau = G\gamma$$

d'où $\gamma = \tau / G$, G étant le *module (élastique) de cisaillement*.

Bien entendu, dans le domaine intermédiaire ($De \approx 1$), G dépend de τ : c'est alors le domaine de la *viscoélasticité non linéaire* qui, dans le cas des matériaux polymères, notamment solides, a fait l'objet d'un très grand nombre de travaux théoriques.

Dans le cas des fluides complexes, il semble bien que la principale source de non linéarité soit leur caractère non newtonien qui, nous l'avons vu, est directement associé aux changements de structure. Comme première manifestation de ces changements, nous avons déjà évoqué la *thixotropie* qui traduit les effets de réarrangement de la structure consécutifs à une modification des conditions d'écoulement. Mais ces réarrangements ne pouvant pas être instantanés, on observera une évolution temporelle des propriétés du matériau, en particulier (et cela a été une des premières manifestations de la thixotropie) sous la forme d'une variation de viscosité en fonction du temps pendant une période transitoire, immédiatement après la modification de l'écoulement.

Une telle évolution sera évidemment commandée par la cinétique de structure mise en jeu, donc sera associée à son temps caractéristique t_C . Par suite, cette

⁶ Cette limite de très faibles amplitudes est la condition de validité de l'analyse des signaux (qui, dans ce cas, est appelée « analyse harmonique ») permettant de déterminer les modules G' et G'' .

⁷ Notons que l'utilisation d'un cisaillement oscillant, toujours de très faible amplitude, superposé à un cisaillement constant (par exemple $\tau = \tau_0$), permettra de même d'analyser la structure du système sous ce régime stationnaire, *i.e.* hors d'équilibre bien qu'on parle souvent d'« équilibre » stationnaire à $\tau = \tau_0$, qui est en fait un état hors d'équilibre, au sens thermodynamique).

⁸ Qui se réduit à la loi de Hooke, dans le domaine linéaire, avec $\gamma = Cte$, d'une manière tout à fait similaire à la relation contrainte-vitesse de déformation qui, dans le domaine linéaire, se réduit à la loi de Newton, avec $\eta = Cte$.

évolution ne pourra être observée pratiquement que si la durée de l'expérience t_E et t_C sont du même ordre de grandeur : on retrouve ici encore le nombre de Deborah, $De = t_C/t_E$. Ainsi, la thixotropie ne pourra être observée que si $De \approx 1$: en effet, si $De \ll 1$, elle n'aura pas eu le temps de se mettre en place ; si $De \gg 1$, elle aura eu lieu, mais d'une manière quasi instantanée, trop rapide pour être visible sur une échelle de temps t_E .

Les méthodes qui permettent de caractériser la thixotropie correspondront donc à des mesures effectuées en *régime transitoire* (en se plaçant dans le domaine $De \approx 1$). L'intérêt de ces mesures sera de tenter d'en déduire des informations concernant les cinétiques de dé- et restructuration induites par l'écoulement. Il existe trois types de méthodes : ce sont la *relaxation*, le *fluage*, et les *cycles d'hystérésis*. Il faut souligner que les deux premières méthodes faisant appel à des excitations du type échelon, elles mettent en jeu deux groupes d'effets⁹ :

- d'une part, l'inertie des pièces mobiles du rhéomètre, ce qui exigera de corriger les mesures avant toute analyse,
- d'autre part, les propriétés élastiques du matériau, dans les tout premiers instants de l'expérience.

Lorsque les effets du second groupe doivent être pris en compte, on retrouve le comportement viscoélastique non linéaire des fluides complexes, qui présente de nombreuses similitudes, au moins qualitatives, avec celui des polymères.

Nous allons décrire plus en détail ces méthodes, en nous limitant à la relaxation et aux cycles d'hystérésis (le fluage étant un test symétrique de la relaxation, nous ne le présenterons pas dans cette revue simplifiée).

5.1. La relaxation

Cette méthode est basée sur la mesure de la variation de la contrainte $\tau(t)$ en réponse à l'application d'un échelon de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$.

Sur la figure 1.13, on compare, pour différents fluides, l'allure des évolutions de la contrainte en fonction du temps, en réponse à un créneau de vitesse de cisaillement, de durée T , appliqué à partir du repos (*i.e.* avec une contrainte initiale nulle) : on obtient ainsi les courbes *de formation et de relaxation de contrainte*. En supposant l'amplitude suffisamment grande pour modifier la structure, ces courbes ont été tracées dans les cas suivants :

- a) un *fluide newtonien inélastique*, pour lequel on retrouve une réponse en créneau¹⁰ ;
- b) un *fluide newtonien élastique*, pour lequel la mise en écoulement est retardée par les effets élastiques : dans les premiers instants, une partie de l'énergie

⁹ Bien que de nature très différente, ces deux groupes auront au niveau métrologique des effets de même type.

¹⁰ Dans la mesure où les effets d'inertie dus à la mise en mouvement du fluide et (surtout) de la partie mobile du rhéomètre sont négligeables, ce que nous supposerons ici, dans toute la suite.

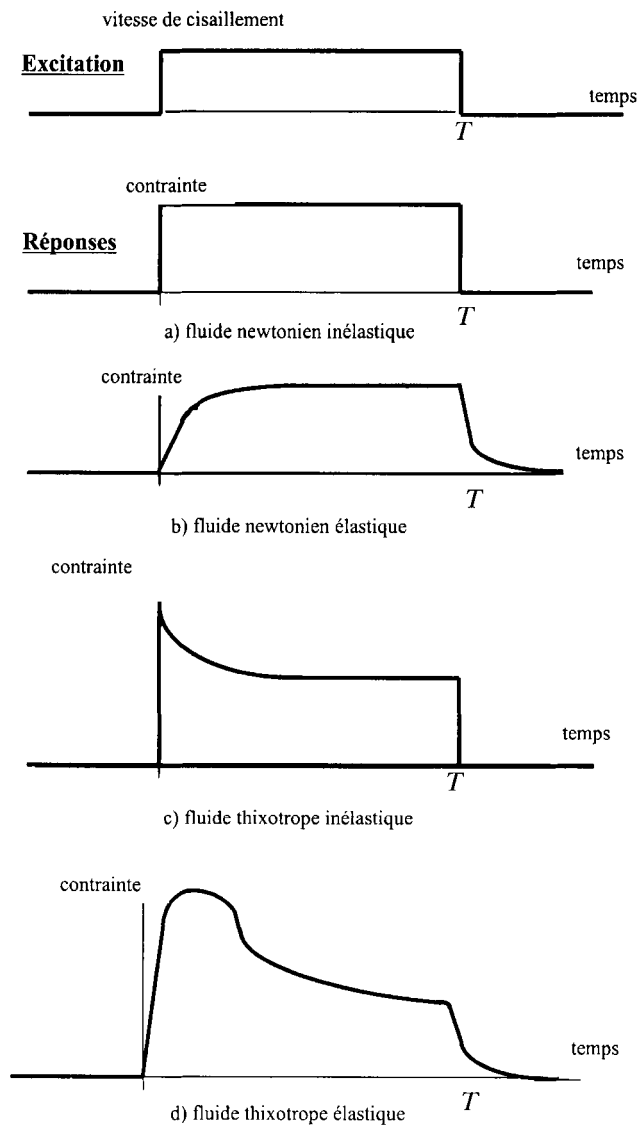


Figure 1.13 : Mesures en régime de relaxation.

mécanique appliquée est progressivement emmagasinée dans le fluide sous forme d'énergie élastique : c'est ce qui entraîne une relaxation de la contrainte vers sa valeur d'équilibre, $\tau = \eta \dot{\gamma}$ (d'où le nom de la méthode). Lorsque l'écoulement est arrêté, cette énergie est récupérée et la contrainte relaxe vers 0 ;

- c) un *fluide thixotrope*¹¹ *inélastique*, avec le *pic de thixotropie* à $t = 0$, pic qui correspond à la valeur initiale de la contrainte (produit de la viscosité au repos par $\dot{\gamma}$), bien évidemment supérieure à sa valeur d'équilibre, puisque la mise en écoulement provoque une baisse de la viscosité. Cette baisse de viscosité constitue la manifestation la plus directe de la cinétique de déstructuration. Quant au retour au repos, la contrainte, de nature purement visqueuse, s'annule donc instantanément dès l'arrêt de l'écoulement ;
- d) un *fluide thixotrope élastique*, pour lequel on cumule les effets observés dans les cas b) et c). D'abord, la relaxation due à l'élasticité retarde l'effet du pic de thixotropie, puis on retrouve la décroissance vers un état déstructuré : on observe ce qui est appelé un *dépassement de contrainte* (plus habituellement désigné par le terme « *overshoot* »), observé aussi dans les matériaux polymériques, mais en général avec une origine différente.

5.2. Les cycles d'hystérésis

Cette méthode est basée sur la mesure de la variation $\dot{\gamma}(t)$ ou $\tau(t)$, en réponse à un cycle croissant-décroissant de τ ou de $\dot{\gamma}$ ¹². Elle présente l'avantage de diminuer les effets de l'inertie de l'appareil, et cela d'autant plus que la croissance du cisaillement est moins brutale. Mais son plus gros désavantage est de superposer la variation temporelle de l'excitation à la cinétique de structure, rendant ainsi plus difficile l'interprétation des réponses.

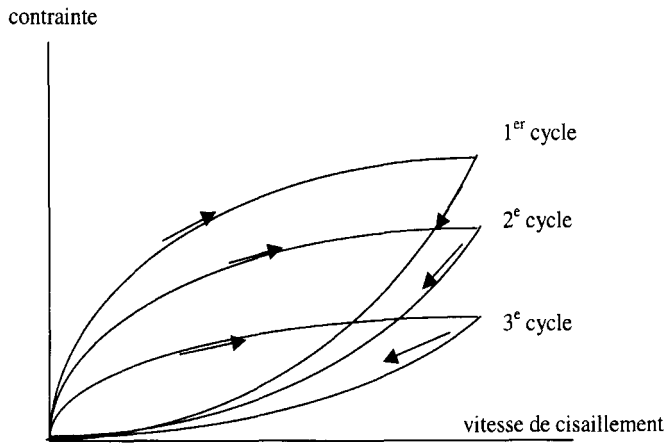
La figure 1.14 donne deux exemples de cycles d'hystérésis :

- a) Lorsqu'on applique successivement trois « montée-descente » en cisaillement, le retard à la restructuration (lors de la descente) par rapport à la déstructuration (due à la montée) s'accumule de cycle en cycle, conduisant à une réduction progressive de la viscosité (dans le cas d'un fluide rhéofluidifiant), d'où le déplacement des boucles montré sur la figure¹³.
- b) Lorsque le fluide présente un seuil de contrainte, le même retard à la restructuration conduit, à la fin de la descente, à un seuil de contrainte plus faible que le seuil initial, atteint après une période de repos (cela est illustré sur la figure par l'inégalité $OC < OA$). Une attente plus ou moins prolongée après la fin de la descente peut laisser la restructuration se poursuivre, conduisant à une augmentation de la valeur finale du seuil, le point C tendant progressivement vers le point A, sans nécessairement l'atteindre.

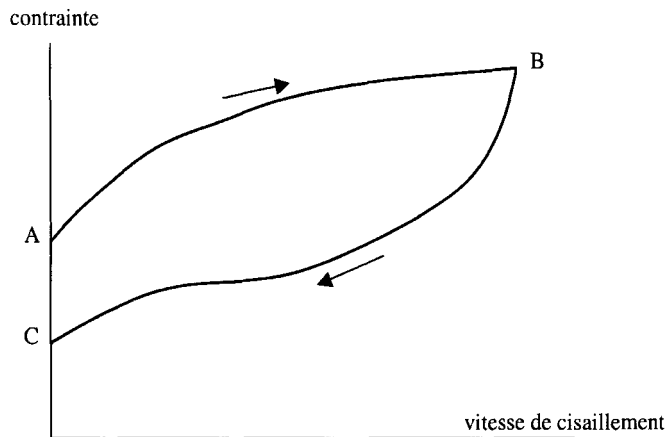
¹¹ Notons que, par définition, un fluide thixotrope est, en régime stationnaire, un fluide pseudo-plastique. On parle de *rhéopexie*, ou encore d'*antithixotropie* dans le cas d'un fluide *rhéopaississant*.

¹² Nous avons déjà mentionné un cycle de ce type, cependant avec un palier de cisaillement placé entre montée et descente (cf. Fig. 1.5).

¹³ Il peut arriver, lorsque la durée du cycle est assez grande, que la surface de la boucle soit réduite, voire tende vers zéro : les deux courbes montée-descente finales se confondent alors avec le rhéogramme stationnaire.



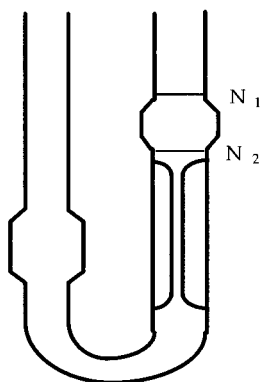
a) réponses à trois rampes successives



b) cas d'un fluide à seuil de contrainte : OA = seuil initial; OC = seuil final

Figure 1.14 : Deux exemples de cycles d'hystérésis : variations de la contrainte en réponse à des rampes montée-descente de vitesse de cisaillement.

Il faut noter cependant qu'on peut obtenir un très grand nombre d'allures différentes, dépendant des différents paramètres caractérisant l'excitation (amplitude, durée, type de variation, histoire antérieure...). Leur description dépasserait le cadre de cet ouvrage.



$$\eta = K\rho t$$

K : constante d'appareil

ρ : masse volumique

t : temps d'écoulement

Figure 1.15 : Principe de mesure de la viscosité à l'aide d'un viscosimètre capillaire.

6. Un peu de rhéométrie

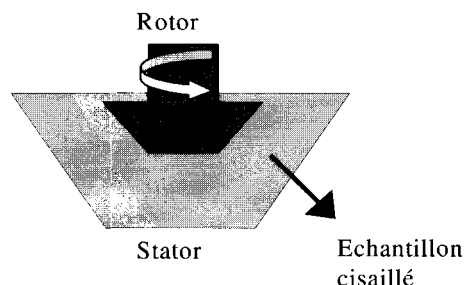
Ce dernier paragraphe présente brièvement les principaux types d'appareils (*viscosimètres*, *rhéomètres*) et leur principe d'utilisation dans la mise en œuvre des analyses rhéologiques.

6.1. Les rhéomètres capillaires : des appareils simples et précis mais limités

Ce type de viscosimètre est utilisé pour la mesure rapide et précise de la viscosité de liquides newtoniens. Le principe de fonctionnement est le suivant : sous l'effet de la pesanteur, le liquide s'écoule à l'intérieur d'un tube cylindrique de faible section capillaire (Fig. 1.15). Pratiquement, le principe de la mesure consiste à déterminer le temps d'écoulement d'un volume donné de liquide (contenu initialement dans le réservoir N_1N_2) à travers le tube capillaire. Utilisant la loi de Poiseuille, on démontre que la valeur de la viscosité est proportionnelle à ce temps d'écoulement, la constante de proportionnalité étant une constante d'appareil qui est déterminée par étalonnage.

La principale limitation de ces appareils provient du fait que leur utilisation est strictement limitée aux liquides newtoniens. En effet, comme le cisaillement est hétérogène à l'intérieur du tube (voir § 2.2), il est impossible d'appliquer la loi de Poiseuille à un liquide non newtonien, si bien que la distribution des vitesses de cisaillement est inconnue¹⁴.

¹⁴ À noter qu'il existe des tubes capillaires pour lesquels l'écoulement est obtenu par application d'une pression variable. Il est alors possible, en mesurant les débits pour différentes pressions motrices, et en utilisant la formule de Rabinowitsch, d'obtenir les rhéogrammes de liquides non newtoniens.



Grandeurs expérimentales:

M (couple de rotation)

α (angle de rotation)

$\omega = d\alpha/dt$ (vitesse angulaire de rotation)

Grandeurs rhéologiques:

- $\tau = AM$

- $\gamma = B \alpha$

- $\dot{\gamma} = B \omega$

Figure 1.16 : *Rhéomètre rotatif.*

6.2. Les rhéomètres rotatifs : des appareils polyvalents indispensables

Dans un rhéomètre rotatif, l'échantillon est cisailé entre deux surfaces solides, l'une immobile (c'est le stator), l'autre en rotation sur son axe (c'est le rotor). Il s'agit donc d'un mouvement dont le principe est identique à celui du mouvement de translation qui nous a servi au début de ce chapitre à définir la notion de cisaillement. Mais à la différence du mouvement de translation, le mouvement se referme sur lui-même (Fig. 1.16). Les trois grandeurs expérimentales de base sont le couple M (appliqué ou mesuré), l'angle de rotation du rotor mesuré à partir de la position de repos α et la vitesse de rotation du rotor ω (respectivement mesurés ou imposés).

Le grand intérêt et l'avantage de ce type de rhéomètre, qui le rend pratiquement indispensable, réside dans le fait qu'il est possible de contrôler et de faire varier quantitativement les conditions de cisaillement mis en œuvre (valeurs de la contrainte ou de la déformation ou de la vitesse de cisaillement), et cela, de façon absolue, indépendamment de la géométrie utilisée et des propriétés rhéologiques de l'échantillon. Il est possible en effet de déterminer à tout instant la contrainte la déformation et la vitesse de cisaillement, à partir des valeurs des grandeurs expérimentales M , α et ω .

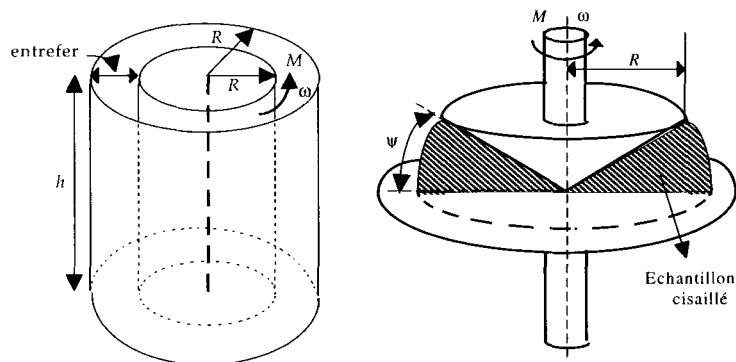


Figure 1.17 : Géométries cylindrique coaxiale et cône/plateau.

Sous certaines conditions, qu'on supposera en général vérifiées (conditions de faible entrefer entre rotor et stator), il existe en effet des relations de proportionnalité entre la contrainte et le couple de rotation d'une part, et entre la déformation et la vitesse de cisaillement et respectivement l'angle de rotation et la vitesse angulaire de rotation du rotor d'autre part. Ces relations de proportionnalité font intervenir des constantes d'appareil notées A et B qui dépendent de la géométrie de l'association rotor/stator (Fig. 1.16).

Les géométries rotatives les plus fréquemment rencontrées présentent une symétrie cylindrique coaxiale ou cône/plateau (Fig. 1.17).

Les rhéomètres rotatifs sont donc capables d'enregistrer les rhéogrammes d'écoulement des liquides. La plupart d'entre eux sont en outre susceptibles de mettre en œuvre la plupart des tests viscoélastiques (test de fluage ou de relaxation et test oscillatoire).

Le principe de la rhéométrie, tel qu'il vient d'être présenté de façon sommaire, est relativement simple. Il ne faudrait cependant pas en déduire que les analyses expérimentales sont toujours faciles à mettre en œuvre et que l'interprétation des résultats est toujours évidente. Sans dresser un catalogue exhaustif, il n'est peut-être pas inutile de sensibiliser le néophyte en donnant quelques exemples de problèmes expérimentaux qu'on peut rencontrer.

6.3. Quelques phénomènes responsables d'artefacts expérimentaux

Des effets expérimentaux perturbateurs sont susceptibles de provoquer des erreurs d'interprétation plus ou moins graves. Parmi ces effets, on peut mentionner :

- les glissements de l'échantillon aux parois du rhéomètre. Contrairement à ce qui a été supposé précédemment (§ 1), l'hypothèse de non glissement à la paroi n'est pas toujours vérifiée. Selon la nature des parois solides et de l'échantillon, des phénomènes de glissement sont susceptibles de se

produire. Ils peuvent parfois être dus à une perte d'adhérence de l'échantillon, suivie ou non de reprise. Mais ils sont plus souvent produits par la création d'une couche dite de déplétion au voisinage des parois, provoquant ainsi un cisaillement inhomogène (plus intense dans la couche de déplétion, plus faible dans le volume de l'échantillon) ;

- les phénomènes de fracturation de l'échantillon qui consistent en l'apparition, sur un plan de cisaillement, d'une discontinuité des profils de vitesse. Comme dans le phénomène de déplétion, on observe un cisaillement inhomogène, responsable de modifications importantes du profil du rhéogramme ;
- les effets de bord qui interviennent à l'interface échantillon / air (évaporation, creusement), ou encore les effets de sédimentation ou de crémage dans le cas de systèmes dispersés...

L'ensemble des différentes perturbations, ainsi que les méthodes de correction correspondantes sont décrites en détail dans les ouvrages spécialisés.

Références

- Bird R.B., Armstrong R.C., Hassager O., 1977. *Dynamic of Polymeric Liquids. Fluid Mechanics*, J. Wiley and Sons.
- Couarraze G., Grossiord J.-L., 2000. *Initiation à la rhéologie*, Tec et Doc (Lavoisier), Paris, 3^e édition.
- Coussot P., Ancey C., 1999. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences, Paris.
- Darby R., 1976. *Viscoelastic Fluids*, Marcel Dekker, New-York.
- Ferry J.D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*, J. Wiley and Sons.
- Harris J., 1977. *Rheology and non-Newtonian Flow*, Longman.
- Macosko C.W., 1994. *Principles, Measurements, and Applications*, VCH Publishers.
- Midoux N., 1985. *Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique*, Tec et Doc (Lavoisier).
- Persoz B., 1969. *La Rhéologie*, Masson et Cie, Paris.
- Piau J.M., 1979. Fluides non-newtoniens, Techniques de l'ingénieur, A710, 1-16, A711, 1-24.
- Quemada D., (à paraître). *La modélisation rhéologique des dispersions concentrées et des fluides complexes*, Tec et Doc (Lavoisier), Paris.
- Schowalter W.R., 1978. *Mechanics of non-Newtonian Fluids*, Pergamon Press.
- Tanner R.I., 1985. *Engineering Rheology*, Clarendon Press, Oxford.
- Walters K., 1975. *Rheometry*, Chapman and Hall, Londres.
- Whorlow R.H., 1980. *Rheological Techniques*, J. Wiley and Sons.
- Wolff C., Viscosité, Techniques de l'ingénieur., p. R 2350-1 à R 2351-18, 1982.

De la macromolécule aux matières plastiques

J.-F. Tassin¹, N. El Kissi², B. Ernst³, B. Vergnes⁴

Les matériaux polymères ont des propriétés rhéologiques extrêmement riches et diverses, à l'origine du champ très étendu de leurs applications industrielles et qui jouent un rôle essentiel dans leur mode d'obtention. Les différents comportements qu'ils présentent peuvent être expliqués par leur structure moléculaire et leurs propriétés dynamiques, si bien qu'ils constituent des modèles permettant d'expliquer par des mécanismes moléculaires relativement simples la grande variété des propriétés viscoélastiques des autres matériaux. Ces substances interviennent en outre, de façon presque systématique, dans la formulation de produits finis qui feront l'objet des prochains chapitres, pour fixer ou modifier leur rhéologie et leur texture. Pour toutes ces raisons, il a semblé naturel que le premier chapitre concernant l'inventaire des propriétés rhéologiques des principaux fluides d'intérêt biologique ou industriel soit consacré aux polymères.

Introduction

Les polymères, couramment appelés plastiques ou matières plastiques, sont à la base de très nombreux objets de notre vie quotidienne où ils se présentent sous des aspects variés comme par exemple des bouteilles pour l'eau minérale, les huiles, le lait, des films qui serviront à l'emballage de divers types de produits ou qui au contraire seront utilisés comme support dans les bandes magnétiques, des fils ou fibres que nous retrouverons dans nos vêtements, des pièces très diverses dans les automobiles allant des pneumatiques à certains éléments de carrosserie en passant par les pare-chocs, les planches de bord, les joints d'étanchéité, les balais d'essuie-glaces...

¹ Université du Maine, Polymères Colloïdes et Interfaces, UMR CNRS 6120, Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex.

² Laboratoire de Rhéologie, UMR CNRS 5520, BP 53, Domaine Université, 38041 Grenoble Cedex 9.

³ ATOFINA, CERDATO, 27470 Serquigny.

⁴ École des Mines de Paris, CEMEF, UMR 7635, BP 207, 06904 Sophia Antipolis Cedex.

Pour obtenir ces produits finis, il convient de choisir, parmi la vaste gamme de structures chimiques sous-jacentes, les mieux adaptées, en terme de propriétés physiques, mécaniques ou thermiques et bien sûr de coût. Ainsi, un premier critère sera sans doute l'état souhaité du matériau à la température d'utilisation. Un pneumatique, par exemple, se doit d'être souple, élastique (c'est-à-dire capable de se déformer sous contrainte mais de recouvrer ses dimensions initiales lorsque la sollicitation est supprimée) tout en maintenant ce type de performances sur une gamme de températures assez large (environ 40 °C de part et d'autre de la température ambiante). À l'inverse, des propriétés radicalement différentes sont requises pour une vitre de caravane où la rigidité et la transparence du matériau seront des conditions déterminantes.

Bien que le nom commercial voire chimique de certains polymères soit bien connu du grand public, il nous a semblé important de résumer dans l'encadré 2.1 quelques notions de base sur les polymères, en insistant sur ce qui les différencie des petites molécules.

1. Les différents états des matériaux polymères

Pour illustrer les différents états d'un matériau polymère, considérons une expérience simple dans laquelle nous mesurons sa rigidité (ou le module d'Young : rapport de la contrainte d'extension à la déformation) en fonction de la température.

Débutons avec l'exemple d'une règle constituée de poly(méthacrylate de méthyle). À titre d'illustration, l'évolution du module d'Young avec la température est schématisée sur la figure 2.1.

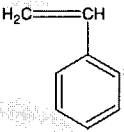
À basse température, la règle présente (comme tous les matériaux polymères) un module d'Young élevé (de l'ordre de quelques GPa). L'expérience nous montre que le matériau est alors dur et cassant, ne supportant que de très faibles élongations en général inférieures au pourcent. Le matériau est dans ce cas dans l'état vitreux (zone 1). Lorsque la température augmente, ses propriétés sont peu modifiées avant environ 100 °C. En plongeant la règle dans l'eau bouillante, on constate qu'il devient possible de la déformer sans la casser et sans fournir d'efforts très importants. Cette zone de température correspond à la transition vitreuse (T_g) qui se caractérise précisément par une chute de module d'Young d'un facteur 1 000 à 10 000 en l'espace de quelques degrés seulement (zone 2). Au-dessus de T_g , la règle devient de plus en plus facilement déformable quand la température augmente. Dans une première zone de températures, le module ne diminue pas significativement avec la température. C'est la zone du plateau caoutchoutique (zone 3). Il faut atteindre des températures élevées (de l'ordre de 200 °C), pour que la règle puisse se déformer sous son propre poids dans un temps raisonnable. Sa viscosité reste donc particulièrement élevée, même à des températures largement supérieures à 100 °C. Il est courant de parler de fluidification ou de zone terminale (zone 4). Ce comportement est caractéristique d'un matériau amorphe.

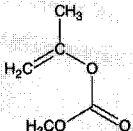
Encadré 2.1. Quelques notions générales sur les polymères

Les polymères sont des molécules « géantes » constituées par la succession d'un grand nombre d'unités (typiquement quelques centaines à quelques milliers) appelées unités de répétition.

Si nous appelons A le motif de répétition, une *macromolécule* est donc constituée d'enchaînements d'unités A : ...AAAAAAA... Aussi utilise-t-on la notation $(A)_n$ ou n désigne le nombre d'unités de répétition par chaîne.

En pratique, ces macromolécules résultent de la *polymérisation* de petites molécules qui sont donc capables, sous certaines conditions, de réagir entre elles.

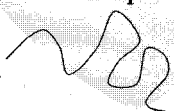
C'est le cas de l'éthylène $H_2C=CH_2$, du styrène , du méthacrylate

de méthyle  qui conduisent après polymérisation respectivement au

poly(éthylène), au poly(styrène) ou au poly(méthacrylate de méthyle).

Lorsque toutes les unités de répétition sont de même nature, on a affaire à un *homopolymère*. C'est le cas des exemples donnés plus haut⁵.

Cet homopolymère peut être *linéaire*



ou *ramifié*



Nous verrons que ces différences de structure conduisent à des propriétés rhéologiques totalement différentes.

On peut cependant ajuster les propriétés d'un polymère en *copolymérisant* des monomères différents. On forme ainsi des copolymères qui peuvent, selon les conditions de synthèse, posséder des structures, donc des propriétés différentes. On distingue en pratique deux grandes catégories :

- les *copolymères statistiques* où les unités de répétition A et B sont réparties aléatoirement le long de la chaîne par exemple AABABBAAABBAABBB... C'est le cas de copolymères d'intérêt industriel comme les caoutchoucs SBR (styrène-butadiène rubber), dont la composition permet d'ajuster la température de transition vitreuse, ou de copolymères éthylène-acétate de vinyle pour lesquels la composition fait également varier la cristallinité. Hormis ces différences de propriétés physiques, le comportement de ces systèmes à l'état fondu est tout à fait analogue à celui des homopolymères ;
- les *copolymères à blocs* où un bloc (généralement très long) d'unités A est lié à un bloc d'unités B par exemple AAAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBB BBB... Ce peut être encore le cas de copolymères styrène-butadiène comme les Kraton®. Cependant, la structure de ces matériaux, et donc leur propriétés rhéologiques, sont totalement différentes de celles des homopolymères et il n'en sera pas fait allusion dans ce chapitre.

⁵ En toute rigueur, les extrémités de chaînes sont souvent différentes des autres unités de répétition. Néanmoins, compte tenu du grand nombre d'unités, leur rôle (du point de vue des propriétés physiques) est pratiquement négligeable.

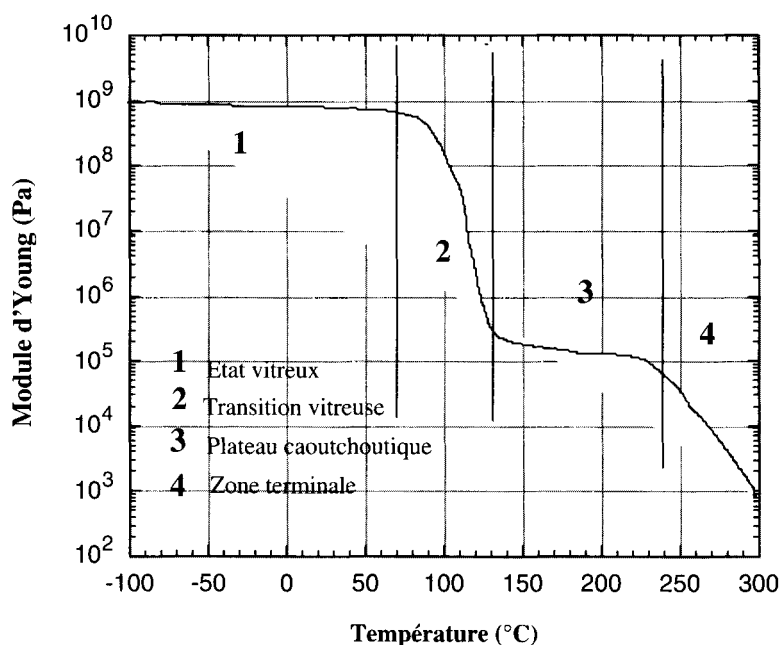


Figure 2.1 : Différents états d'un polymère amorphe.

Prenons maintenant le cas d'une bandelette découpée dans une bouteille de lait en polyéthylène et reconduisons la même expérience. Le comportement est schématisé sur la figure 2.2. Ce n'est cette fois qu'à très basse température (< -120 $^{\circ}\text{C}$) que ce nouvel échantillon présente un module d'Young très élevé de l'ordre de quelques GPa, voisin de celui du PMMA en dessous de sa transition vitreuse (zone 1). À des températures légèrement supérieures, le module chute légèrement (zone 2) et la bandelette paraît plus souple (zone 3). Il est possible de lui appliquer des déformations de quelques pourcents sans engendrer de rupture. Ce comportement se poursuit jusqu'à environ 140–150 $^{\circ}\text{C}$ (zone 4) où l'on observe un changement important dans le matériau qui devient nettement plus fluide et se déforme sous son propre poids, comme le PMMA à haute température. Dans cet exemple, la transition vitreuse n'est plus le phénomène principal qui va déterminer l'état du matériau. Le changement le plus important correspond à la fusion des parties cristallines, de telle sorte que le matériau, à des températures supérieures à la température de fusion, se trouve dans un état amorphe analogue à celui rencontré dans le premier exemple (zone 5).

Cette importante différence de comportement est due à la nature semi-cristalline du polyéthylène, qui apparaît composé de parties dans lesquelles un ordre cristallin existe, de façon analogue à ce qu'on observe avec les petites molécules, et de parties amorphes dans lesquelles les molécules ne possèdent pas d'ordre particulier à grande distance.

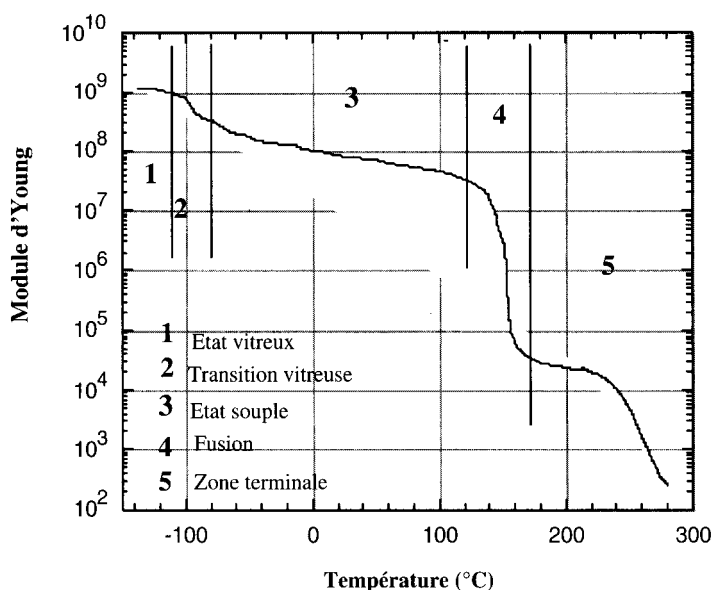


Figure 2.2 : Différents états d'un polymère semi-cristallin.

Le comportement caractéristique de l'état fondu n'est donc obtenu qu'au-delà de la température de fusion.

Pour clore cette description des différents états des matériaux polymères, il convient de considérer un dernier exemple. Reprenons toujours la même expérience, mais cette fois avec un bracelet en caoutchouc pour lequel le comportement est reproduit sur la figure 2.3. À basse température, l'élastique apparaît dur et cassant. Ceci correspond à des températures inférieures à la température de transition vitreuse. Au-dessus de -60 °C environ, l'élastique peut être étiré de plusieurs centaines de pourcent, sans développer de forces considérables. C'est ce comportement que nous retrouvons à température ambiante et l'expérience nous montre le caractère élastique de la déformation puisque l'échantillon revient à ses dimensions initiales après suppression de la force. Si nous continuons à élever la température, nous n'observons pas de variation sensible de module, contrairement aux exemples précédents. Tout au plus, ce dernier tend-il à augmenter très légèrement avec la température. Il n'existe donc pas de zone de fluidification dans cet exemple.

La différence de comportement doit être recherchée dans la structure de ce matériau comparativement aux deux autres. Dans tous les cas, les molécules qui constituent ces matières correspondent à des chaînes macromoléculaires, c'est-à-dire à l'enchaînement d'un très grand nombre de motifs très fréquemment identiques (couramment 10^3 à 10^4). Cependant, durant sa fabrication, le bracelet en caoutchouc a subi une étape supplémentaire appelée réticulation qui consiste à établir des liaisons chimiques de nature covalente entre les chaînes. Il en résulte

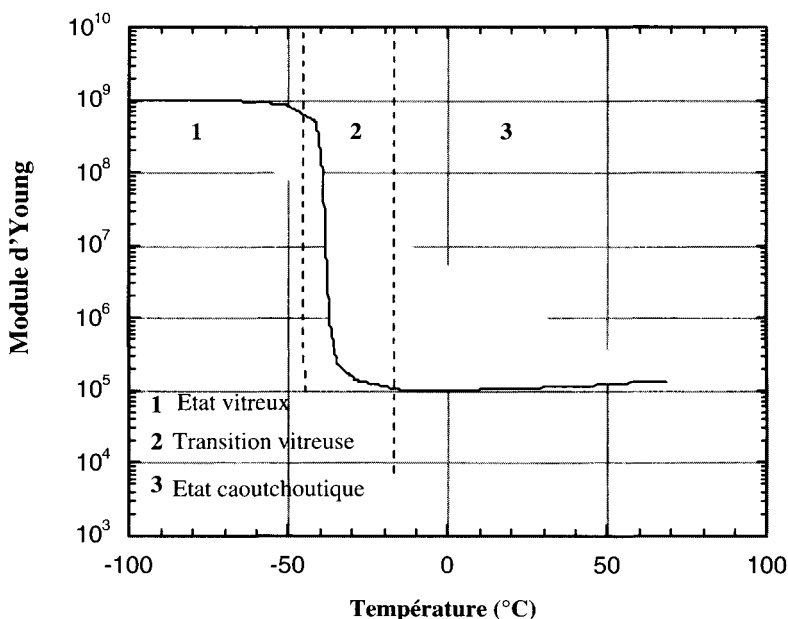


Figure 2.3 : Différents états d'un élastomère réticulé.

que ces dernières sont toutes reliées entre-elles, un peu à l'image d'un filet de pêcheur.

À basse température, la mobilité moléculaire est extrêmement réduite. Les seuls mouvements possibles concernent la rotation de certains groupements, ou des changements conformationnels isolés. À la température de transition vitreuse, des mouvements de chaîne impliquant quelques dizaines de liaisons apparaissent. Il en résulte une possibilité de déplacement des chaînes les unes par rapport aux autres, ce qui explique la diminution forte du module d'Young. Un comportement de type liquide ne peut être obtenu que si les chaînes sont capables de se déplacer indépendamment les unes des autres. Tel n'est évidemment pas le cas du bracelet en caoutchouc où les chaînes sont reliées entre elles. Il ne deviendra donc jamais liquide ! Lorsque des parties cristallines sont présentes, dans lesquelles les chaînes sont ordonnées, il convient de les faire disparaître en amenant le matériau au-dessus de la température de fusion. Les mouvements moléculaires impliquant un déplacement de l'ensemble de la chaîne peuvent alors avoir lieu, conduisant à l'observation d'un état liquide.

C'est dans cet état liquide, couramment appelé phase fondue, que sont conduites la plupart des opérations de mise en œuvre des matières plastiques, qui permettent de passer de granulés solides à un objet fini. D'une manière générale, ces opérations sont complexes puisqu'elles impliquent tout d'abord d'amener le polymère (mauvais conducteur de la chaleur) à une température suffisamment élevée pour lui conférer une viscosité adaptée, de forcer le matériau fondu à

s'écouler au travers d'un outillage de forme donnée, éventuellement lui faire subir un ou plusieurs étirages puis un refroidissement pour redescendre l'objet à température ambiante.

2. Les grands procédés de mise en forme : importance de la rhéologie

La transformation des granulés en produit fini implique en général le passage dans une extrudeuse (Fig. 2.4) dont la fonction est d'assurer la fusion (ou plastification) de la matière, le mélangeage et son convoyage vers la filière. Ceci est réalisé par la rotation d'une vis sans fin à l'intérieur d'un fourreau cylindrique. La matière est échauffée non seulement par un apport de chaleur extérieure (colliers chauffants ou fluide caloporteur), mais également par l'autoéchauffement dû au cisaillement (la puissance dissipée par unité de volume par autoéchauffement s'écrit $P = \eta \dot{\gamma}^2$, où η désigne la viscosité et $\dot{\gamma}$ le taux de cisaillement).

Cette opération, *a priori* relativement simple, est donc fortement anisotherme et montre le couplage qui existe entre le comportement rhéologique (supposé, pour simplifier, purement visqueux du polymère) et le comportement thermique. La maîtrise du procédé nécessite donc de connaître non seulement la dépendance de la viscosité avec le taux de cisaillement mais également avec la température. Il convient ensuite de coupler les aspects mécaniques et thermiques pour connaître par exemple les relations pression-débit qui conditionnent le procédé.

Le passage du polymère fondu à travers une filière s'accompagne, à la sortie de celle-ci, du phénomène de gonflement, c'est-à-dire d'un extrudat dont l'épaisseur est supérieure (jusqu'à 2 voire 3 fois) à celle de la filière (Fig. 2.5).

Le gonflement est étroitement lié à la température, au débit, à la géométrie de la filière ainsi qu'aux caractéristiques moléculaires du polymère. Ici encore, la prévision de ce phénomène (qui n'est pas chose simple) relève de la rhéologie, impliquant des études expérimentales détaillées sur une variété de matériaux et des travaux de modélisation.

L'extrusion du polymère peut également s'accompagner de l'apparition de défauts, comme la peau de requin (aspect rugueux de l'extrudat se manifestant par des rayures relativement régulières perpendiculaires à la direction d'extrusion), voire donner lieu à des phénomènes de rupture d'extrudat (distorsions fortes) (Fig. 2.6). Ici encore, les conditions d'apparition de ces défauts sont étroitement liées à la rhéologie du polymère à l'état fondu.

La mise en œuvre des matériaux polymères se caractérise également par une large variété de taux de cisaillement. Si l'extrusion implique classiquement la gamme 10 à $1\,000\text{ s}^{-1}$, l'injection, en particulier lorsque la matière entre dans le moule, fait appel à des cisaillements nettement plus élevés (typiquement 10^4 à 10^5 s^{-1}) ainsi que des pressions telles que la viscosité ne peut plus être considérée comme indépendante de ce paramètre. Dans ce procédé, la matière entre dans un moule dont la température est en général inférieure à la transition vitreuse du polymère, ce qui conduit à un figeage progressif de la matière à partir des parois

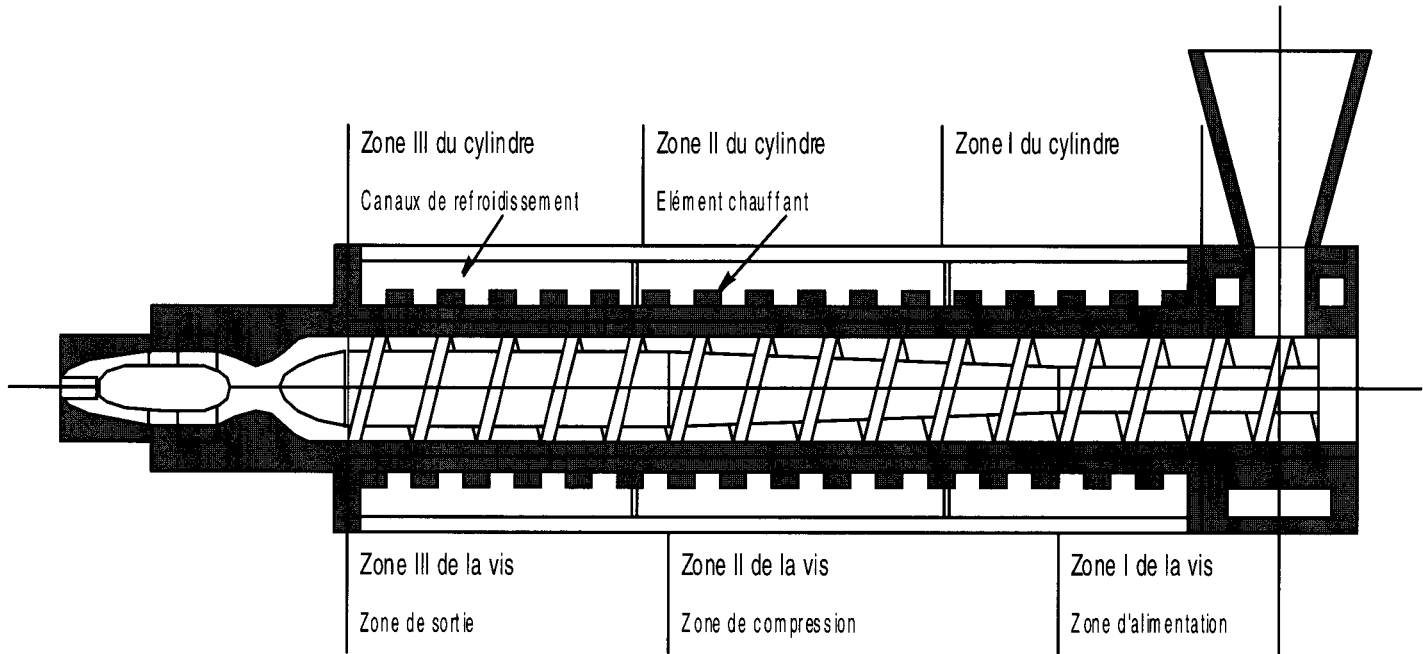
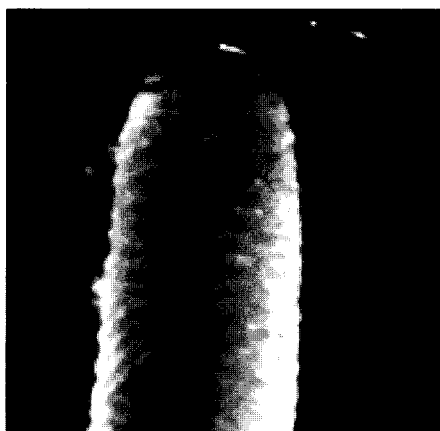


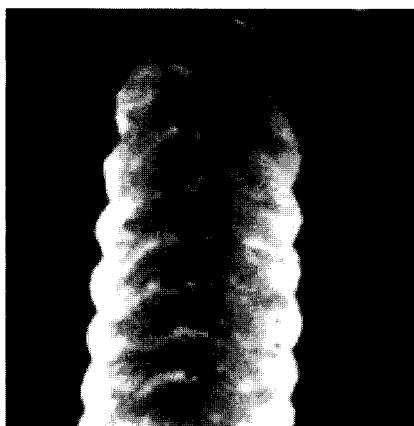
Figure 2.4 : Schéma de principe d'un extrudeuse.



Figure 2.5 : Gonflement en sortie de filière d'un poly(diméthylsiloxane) (Cliché : laboratoire de Rhéologie, Grenoble).



a)



b)

Figure 2.6 : Défauts d'extrusion d'une gomme de poly(diméthylsiloxane). a) peau de requin ; b) rupture d'extrudat (Clichés : laboratoire de Rhéologie, Grenoble).

du moule. De plus, l'anisotropie moléculaire induite par l'écoulement de la matière peut être importante et entraîner un gauchissement de la pièce à la sortie du moule ou lors d'un réchauffage ultérieur. La prévision du comportement du matériau dans cette étape passe par l'utilisation d'un logiciel de remplissage de



Figure 2.7 : Soufflage de gaine de polyéthylènes (Clichés Jean-Marc André, Atofina).

moules. Il fait classiquement appel à des données thermiques et rhéologiques sur le matériau.

L'extrusion simple du matériau au travers de la filière peut être suivie sur certains procédés d'opérations d'étirage (filage) ou de soufflage de gaines (films). Dans ce cas, intervient non seulement la rhéologie du matériau à l'état fondu, mais également son aptitude à cristalliser et la morphologie qui en résulte. Dans de nombreux cas, l'aspect du produit fini et ses propriétés mécaniques dépendent étroitement, pour un procédé donné, des caractéristiques moléculaires du matériau, qui influent sur sa rhéologie mais également sur d'autres facteurs, comme l'apparition de la cristallisation par exemple. Ceci est illustré sur la figure 2.7 par la forme des bulles lors d'une expérience de soufflage de gaine sur des polyéthylènes qui diffèrent uniquement par la nature du polyéthylène utilisé. Les paramètres de réglage du procédé sont identiques.

Ces cas simples laissent augurer de la complexité et du rôle de la rhéologie dans des opérations de mise en œuvre de mélanges de polymères généralement non miscibles entre eux, donc se présentant sous forme biphasique, où la taille des phases sera gérée par de multiples paramètres dont le taux de cisaillement, le

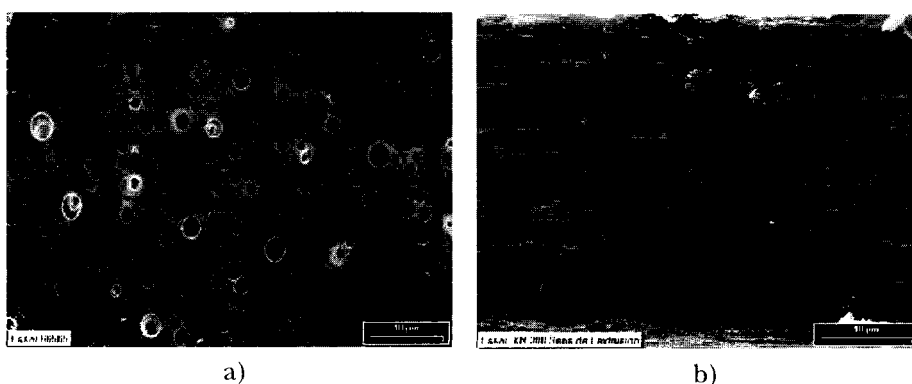


Figure 2.8 : Évolution de la morphologie d'un mélange lors d'une opération de mise en œuvre. *a) au repos ; b) après extrusion soufflage de gaine (Clichés Jean-Marc André, Atofina).*

rapport des viscosités et la tension interfaciale. De plus, la non-uniformité du taux de cisaillement dans les filières pourra donner naissance à des hétérogénéités de structure et de morphologies au sein du produit fini. À titre d'illustration, la figure 2.8 montre un mélange de polymères au repos, où la phase dispersée se présente sous forme de nodules. Lors de la mise en œuvre par extrusion soufflage de gaine, ces nodules ont été fortement déformés et se présentent alors comme des fibrilles.

Enfin, si le cisaillement prédomine dans la plupart des écoulements liés à la mise en forme, l'élongation uni- ou multiaxiale peut être également présente. Majoritaire dans le cas des procédés de filage, on la retrouve évidemment dans les procédés de soufflage de gaine ou de biétirage, mais des composantes élongationnelles sont également présentes à chaque fois que le parcours de la matière subit un changement de section. Comme nous le verrons plus loin, il convient donc de caractériser également le comportement de la matière lors d'écoulements élongationnels.

3. Techniques d'études usuelles de la rhéologie des polymères fondus

La complexité du comportement rhéologique des polymères, qui apparaissent comme un excellent exemple de matériaux viscoélastiques, dont la réponse est sensible au passé thermomécanique ainsi qu'au mode de sollicitation, rend la caractérisation exhaustive de la rhéologie du matériau particulièrement lourde. Celle-ci débute habituellement par l'étude du régime linéaire, généralement conduite sur une large gamme de températures, se poursuit par l'étude du régime non linéaire, laissant ainsi place non seulement au régime permanent mais également au régime transitoire ; dans la règle de l'art, ceci se doit d'être effectué, ici encore, sur une large gamme de températures et de taux de cisaillement, ou

d'élongation. La présence d'une forte élasticité dans les fluides polymères impose également de chercher à caractériser ce dernier comportement.

Parallèlement, se sont également développées des techniques d'études plus fines du comportement rhéologique dans lesquelles des méthodes optiques, spectroscopiques ou de diffusion des rayonnements sont mises à profit. La plupart du temps, ces expériences de nature plus fondamentales sont conduites dans des écoulements élongationnels ou de cisaillement simple.

Face à des situations d'écoulement complexes, si une première approche peut impliquer une caractérisation très globale (par exemple au travers de l'établissement de relations pression-débit comme en rhéométrie capillaire), des méthodes d'observation directe de la réponse du fluide *in situ* peuvent également être utilisées. Elles font appel à l'utilisation de traceurs comme il est classique en mécanique des fluides (suivi de particules afin de visualiser les lignes de courant) ou d'autres techniques optiques, comme l'anémométrie laser Doppler.

Compte tenu des très nombreuses possibilités qui sont offertes, nous avons choisi (assez arbitrairement) de développer plus particulièrement l'apport des techniques de caractérisation rhéométriques les plus courantes. Nous chercherons à dégager les grandeurs pertinentes et les comportements typiques des polymères fondus en insistant sur l'influence des paramètres moléculaires. Nous donnerons également quelques informations sur des techniques plus spécialisées mais qui apportent des informations sur le comportement de la matière à l'échelle des molécules qui la constituent.

3.1. Rhéométrie linéaire

3.1.1. Aspects expérimentaux

On cherche dans ce type d'expérience à caractériser le comportement viscoélastique du matériau, c'est-à-dire à déterminer les modules dynamiques G' , G'' sur la plus large gamme de fréquences accessibles. Cette caractérisation s'effectue aisément. En phase fondue, on utilise classiquement une géométrie de plans parallèles, l'entrefer étant généralement choisi entre 1 et 2 mm. Il est relativement simple, par moulage, d'obtenir une pastille de l'échantillon à étudier, qui soit exempte de bulles et libre de contraintes internes parasites qui résultent de l'opération de moulage à haute température et relaxent au cours d'un recuit de quelques heures.

On peut utiliser aussi bien un rhéomètre à contrainte qu'à déformation imposée. L'étendue du domaine linéaire demande à être vérifiée systématiquement mais, classiquement, en particulier à haute température pour des matériaux non chargés, celle-ci s'étend souvent au-delà de 10 % de déformation. Cependant, quelques degrés au-dessus de la température de transition vitreuse, le domaine linéaire peut être inférieur à 1 %. La plage de fréquences couramment balayée est comprise entre 10^{-2} et $10^2 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$, limites qui tiennent aux capacités des rhéomètres et à la patience de l'expérimentateur.

Le comportement dynamique est souvent étudié sur une large gamme de températures, ce qui correspond en pratique à des balayages en fréquence

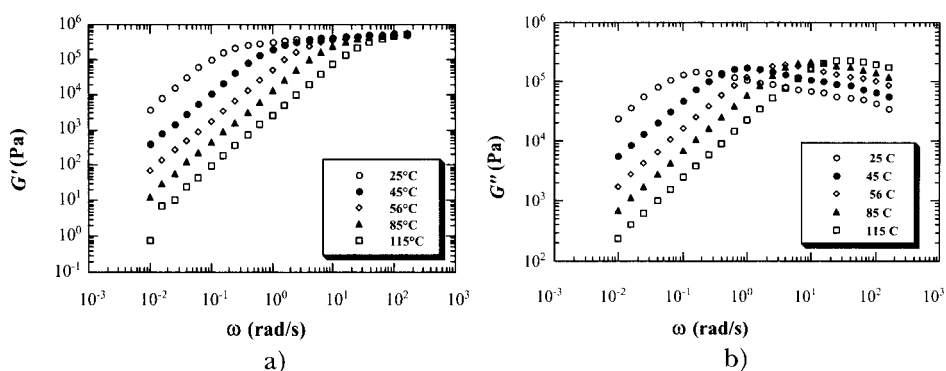


Figure 2.9 : a) Module de conservation G' en fonction de la fréquence pour différentes températures. Élastomère styrène-butadiène (26% de styrène, $\overline{M}_w=130\,000\text{ g.mol}^{-1}$). b) Module de perte G'' en fonction de la fréquence pour différentes températures pour le même élastomère.

isothermes conduits à des températures espacées de quelques degrés seulement à l'approche de la température de transition vitreuse et d'environ une dizaine voire une vingtaine de degrés quand on approche la zone terminale. Les plus hautes températures accessibles sont dictées par l'aptitude du polymère à ne pas se dégrader pendant la durée de l'expérience. Les plus basses sont liées à l'apparition d'une éventuelle cristallisation (dont on a vu qu'elle modifiait considérablement les propriétés des matériaux de telle sorte qu'on peut considérer que la « structure » du matériau a changé) ou à l'approche de la transition vitreuse qui engendre des modules très élevés (de l'ordre de 10^8 à 10^9 Pa) qui ne sont plus mesurables la géométrie utilisée. On préfère alors travailler en mode de torsion rectangulaire avec le même type de rhéomètre.

3.1.2. Équivalence fréquence-température : courbes maîtresses

Nous donnons, à titre d'exemple sur les figures 2.9, l'évolution des modules dynamiques d'un élastomère synthétique (copolymère statistique styrène-butadiène) en fonction de la fréquence pour différentes températures. Toutes ces expériences ont été réalisées en cisaillement entre plans parallèles, le diamètre des plateaux passant de 25 à 8 puis à 4 mm lorsque la température devient voisine de T_g (-47°C), alors que l'épaisseur augmente corrélativement.

L'observation de ces réseaux de courbes montre que le passage d'une température à l'autre se fait avec une variation modeste de la dépendance en fréquence de chacun des deux modules. En particulier, tout se passe comme si (et se justifie à l'aide de concepts théoriques qui seront exposés plus loin) l'utilisation d'une température plus élevée qu'une certaine température choisie arbitrairement comme référence permettait de révéler un comportement à des fréquences plus basses que ce qui avait été observé auparavant alors que l'expérience réalisée à une température plus basse fournit au contraire une information sur le comportement

à plus haute fréquence. De ce point de vue, il est donc équivalent pour explorer le comportement viscoélastique de modifier indifféremment la fréquence de sollicitation ou la température.

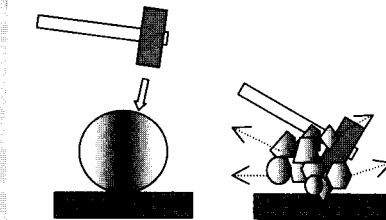
Ceci est expérimentalement bien illustré par l'expérience du silli-putti, décrite dans l'encadré 2.2.

Encadré 2.2. L'expérience du silli-putti

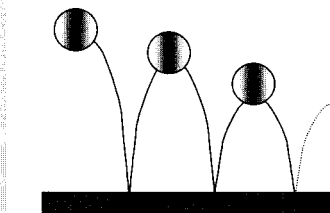
Le silli-putti, élastomère à base de silicone, se présente comme une pâte semblable à la pâte à modeler à température ambiante. Sa température de transition est basse ($-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ environ). Il est clair que ce matériau amorphe serait cassant au-dessous de sa transition vitreuse, élastique à température légèrement inférieure à l'ambiante et s'écoulerait en quelques secondes à des températures de l'ordre de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Prenons ce matériau que nous modelons pour en faire une sphère (à température ambiante évidemment) et soumettons-le à trois événements (toujours à température ambiante).

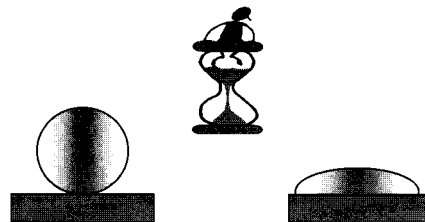
A) À l'aide d'une masse, on lui assène violemment un coup de marteau. La sphère éclate en morceaux comme du verre.



B) Lâchée sans vitesse initiale sur le sol, la balle de silli-putti rebondit fortement ($> 50\%$). Elle se comporte donc comme un matériau élastique.



C) Déposée sur un plan, la sphère s'affaisse peu à peu et s'étale comme une galette en un temps qui est de l'ordre de l'heure.



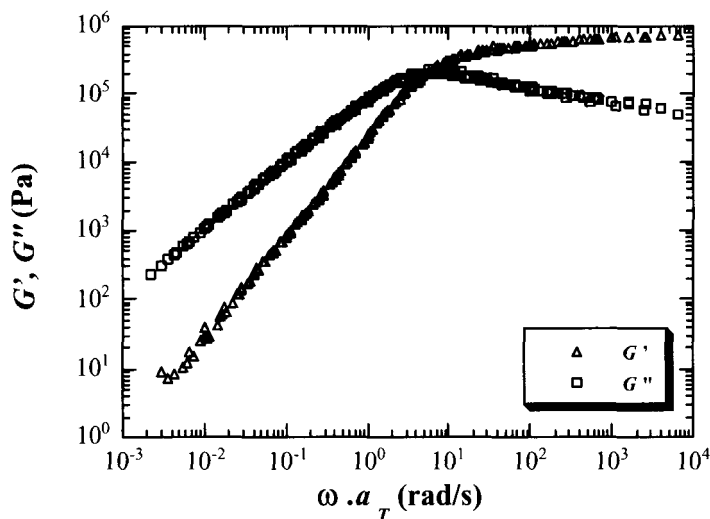


Figure 2.10 : Courbes maîtresses des modules G' et G'' ; à 75 °C, correspondant aux données des figures 9a et 9b.

Manifestement, la réponse du matériau à la température choisie englobe les trois états que nous avons soulignés plus haut. Le passage de l'un à l'autre est commandé par la fréquence de sollicitation. L'action du marteau est assimilable à un choc, donc une sollicitation à haute fréquence (10^8 Hz). Manifestement, le polymère est vitreux dans cette condition. Le rebond sur le sol est caractéristique de fréquences beaucoup plus basses (typiquement 10^3 Hz), alors que l'écoulement du matériau est lent et se caractérise donc par de basses fréquences (10^{-3} Hz environ).

Cette expérience atteste donc qu'il est équivalent (au moins qualitativement) de modifier la fréquence ou la température pour observer une réponse équivalente du matériau. On notera la forte sensibilité à la température puisqu'une variation de quelques 10 °C entraîne (de façon très grossière, mais pour fixer un ordre de grandeur) une variation des fréquences qui est de l'ordre d'une décade.

Quantitativement maintenant, il est possible de faire glisser (essentiellement horizontalement⁶) les courbes de la figure obtenues à différentes températures sur une plage limitée de fréquences pour construire, à une température de référence choisie arbitrairement, une courbe maîtresse couvrant maintenant une très large gamme de fréquences (Fig. 2.10). Les températures plus hautes que la référence sont décalées vers la gauche de la figure, soit la partie basses fréquences, alors que les températures inférieures sont décalées vers les hautes fréquences. La superposition des parties communes des courbes obtenues à différentes

⁶ Il peut parfois être nécessaire d'appliquer une légère translation verticale (qui doit être identique sur G' et G'') pour obtenir la superposition optimale des courbes.

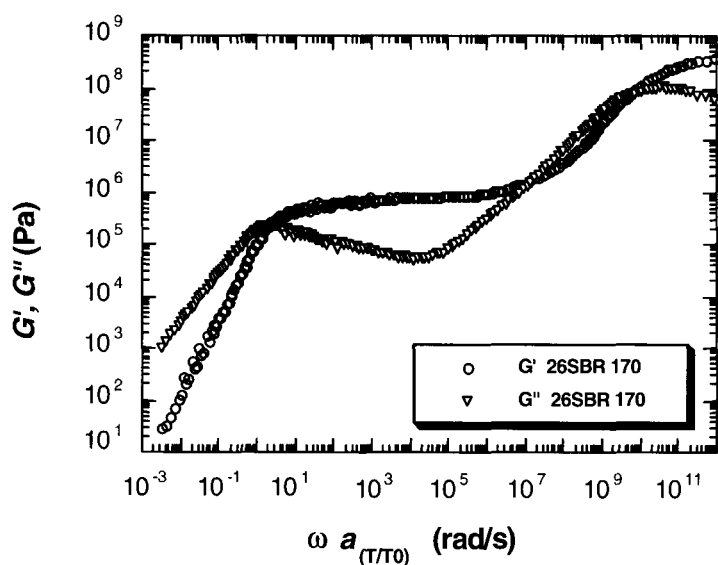


Figure 2.11 : Courbe maîtresse (température de référence 75 °C) couvrant une très large gamme de fréquences (élastomère styrène-butadiène (SBR) 26 % de styrène, $\overline{M}_w = 170\,000\text{ g.mol}^{-1}$).

températures est généralement bonne (voire excellente) et la même valeur du décalage est observée sur G' comme sur G'' .

Le facteur de décalage (en échelle logarithmique) entre la température T et la température de référence T_0 est noté $\log a_{T/T_0}$ ou de façon abrégée a_T . La courbe maîtresse fait donc appel, pour une température de référence T_0 , à une fréquence réduite qui s'écrit $\omega a_{T/T_0}$. L'allure de cette courbe est indépendante du choix arbitraire de la température de référence et l'échelle de fréquences réduites est maintenant très large. Classiquement, on couvre 12 décades ou plus entre la zone de transition vitreuse et la zone terminale, comme l'indique la figure 2.11 où la courbe maîtresse a été tracée à partir de données allant de -40 °C à 125 °C. On a donc très largement augmenté la gamme de fréquences accessibles au rhéomètre.

Ce tracé de courbes maîtresses est couramment pratiqué en rhéométrie des polymères fondus. Il s'applique bien aux systèmes homogènes (homopolymères, copolymères statistiques, mélanges compatibles), mais est mis en défaut dans des systèmes plus complexes (alliages incompatibles, copolymères à blocs) où son applicabilité n'est que partielle, voire inexistante.

L'existence de cette superposition est liée à une dépendance identique avec la température de tous les temps de relaxation caractéristiques des processus moléculaires qui gèrent l'allure de G' et $G''(\omega)$. Des éléments complémentaires sur la dépendance en température sont fournis dans l'encadré 2.3.

Encadré 2.3. Dépendance des temps de relaxation avec la température

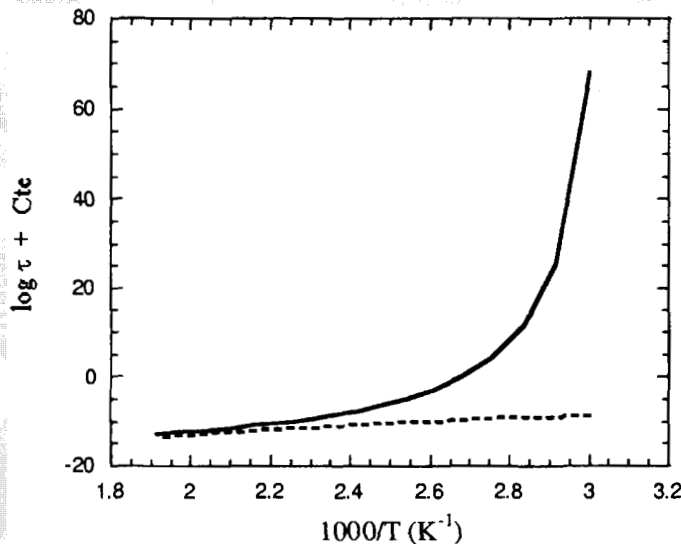
Le coefficient de décalage entre T et T_0 s'écrit :

$$\log a_{T/T_0} = \log \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \frac{-C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + (T - T_0)}$$

où τ est un temps de relaxation à la température considérée et C_1^0 , C_2^0 deux coefficients caractéristiques du polymère pris à la température de référence T_0 . Cette loi et les coefficients correspondants sont connus sous le nom respectif d'équation et de coefficients WLF d'après les initiales de William, Landel, Ferry qui ont mis en évidence la généralité de ce phénomène.

Cette loi diffère de la loi d'Arrhénius communément utilisée pour rendre compte de la variation de la température en cinétique chimique qui s'écrit $\log \frac{\tau(T)}{\tau(T_0)} = \frac{E}{2.3RT}$, où E est l'énergie d'activation et R la constante des gaz parfaits.

L'allure de la dépendance des temps de relaxation avec la température est schématisée sur la figure ci-dessous.



Le trait plein correspond à un temps de relaxation obéissant à une loi WLF, le trait pointillé à une loi d'Arrhénius.

On constate que l'énergie d'activation (proportionnelle à la pente) croît lorsque la température diminue pour une loi WLF. Elle peut même devenir infinie pour la température $T_\infty = T_0 - C_2^0$.

Elle est évidemment constante dans un processus arrhézien.

Il en résulte une sensibilité du comportement rhéologique avec la température d'autant plus marquée que la température est voisine de T_g .

3.1.3. Les paramètres rhéologiques

a) La zone terminale

Le comportement observé sur la courbe maîtresse à basses fréquences correspond à la zone terminale. Il se caractérise par des pentes respectives de 1 et 2 pour les modules G'' et G' en fonction de la fréquence dans une représentation bilogarithmique. Lorsque ce comportement est effectivement observé, on peut affirmer que le comportement du matériau polymère est celui d'un fluide viscoélastique. Il est alors possible de déterminer :

- la viscosité limite à basse fréquence (viscosité newtonienne) qui s'écrit :

$$\eta_0(T) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \eta'(\omega) = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

- la complaisance élastique limite :

$$J_e^0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} J'(\omega) \approx \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{[G''(\omega)]^2} = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2}.$$

Cette dernière quantité caractérise l'élasticité stockée pendant l'écoulement (même très lent) de la matière. Elle se manifesterait sous forme d'une recouvrance observée lors d'une expérience de fluage-recouvrance conduite dans le régime linéaire. Elle est importante pour les manifestations du caractère élastique des polymères fondus comme celles dues aux contraintes normales.

À partir de ces deux grandeurs, il est possible de définir un temps de relaxation, dit temps terminal, de la façon suivante :

$$\tau_w = \eta_0 J_e^0.$$

En pratique, on peut considérer ce temps terminal comme caractéristique de l'écoulement du polymère.

b) Le plateau caoutchoutique

On observe, dans un domaine de fréquence intermédiaires entre la zone terminale et le début de la transition vitreuse, une croissance lente du module G' associée généralement à un minimum de G'' plus ou moins prononcé suivant les matériaux. Cette zone est couramment appelée plateau caoutchoutique, par analogie avec ce qu'on observe sur des élastomères réticulés. Le module au plateau caoutchoutique, noté G_N^0 , est un paramètre important, intimement lié à la structure chimique du polymère.

Différentes possibilités sont couramment utilisées pour caractériser G_N^0 :

- la valeur de G' au minimum de $\tan \delta$
- l'intégration de $G''(\omega)$ selon l'expression : $G_N^0 = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^a G''(\omega) d \ln \omega$ où la borne supérieure de l'intégrale correspond à la remontée de G'' vers les hautes fréquences.

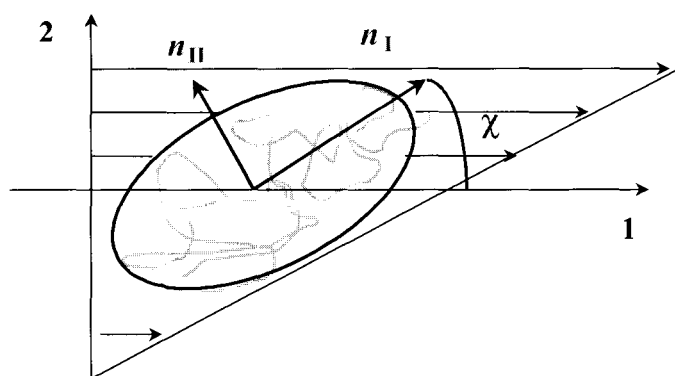


Figure 2.12 : Représentation de l'orientation d'une macromolécule sous cisaillement.

3.2. Rhéométrie non linéaire

Le régime non linéaire ouvre la porte à de nombreuses et souvent délicates expériences de rhéométrie. Quelques aspects seront décrits au paragraphe 5.

Nous nous limiterons dans l'immédiat à des techniques moins usitées, mais qui apportent une information intéressante pour la compréhension du comportement des polymères sous écoulement à l'échelle moléculaire.

3.2.1. Les techniques de biréfringence

L'anisotropie qui apparaît à l'échelle moléculaire dans les liquides en écoulement peut être caractérisée par des méthodes optiques, en particulier la biréfringence. Cette technique peut être utilisée pour des *mesures ponctuelles* dans des cas où l'écoulement est uniforme mais également en *champ large* principalement lorsque la distribution des contraintes ou des vitesses de déformation est complexe. Elle permet alors de réaliser une cartographie de l'écoulement, impossible à réaliser par des mesures mécaniques directes.

Dans un matériau isotrope, l'indice de réfraction, inversement proportionnel à la vitesse de propagation de la lumière, est indépendant de la direction considérée. En présence d'un écoulement, les macromolécules se déforment et s'orientent préférentiellement selon une direction particulière. Il en résulte une vitesse de propagation qui diffère suivant la direction de polarisation de la lumière, donc une biréfringence locale.

Considérons l'écoulement de cisaillement schématisé sur la figure 2.12 et supposons que la lumière se propage suivant l'axe neutre du cisaillement (direction 3). Les axes optiques principaux du milieu correspondent aux directions I et II, dont la direction I fait un angle χ (pris par convention entre -45° et $+45^\circ$) par rapport à la direction de la vitesse. L'anisotropie optique du milieu est caractérisée par la biréfringence $\Delta n = n_I - n_{II}$ et se manifeste par l'apparition d'un retard de phase δ entre les deux composantes du champ électrique qui se propagent parallèlement aux axes principaux I et II. Le retard de phase δ est relié

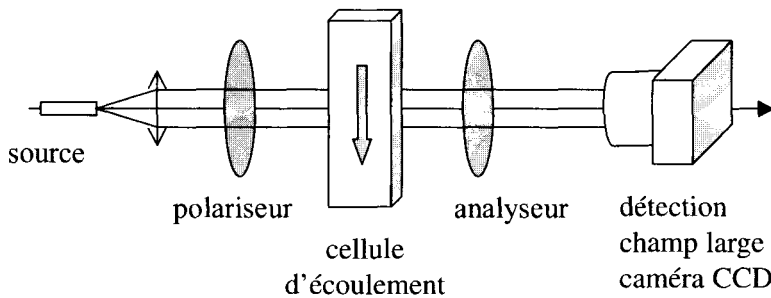


Figure 2.13 : Schéma de principe de visualisation de la biréfringence.

à la biréfringence par : $\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n$ où d est l'épaisseur de fluide traversée et λ la longueur d'onde de la lumière utilisée. Une mesure de biréfringence consiste à caractériser Δn et χ simultanément.

Diverses méthodes sont accessibles pour réaliser des mesures ponctuelles. On peut citer à titre d'exemple la méthode de Sénarmont, qui nécessite des éléments optiques relativement simples et dans laquelle l'angle et la biréfringence sont déterminés successivement, ou d'autres méthodes plus modernes, basées sur une modulation de la polarisation, qui permettent des mesures véritablement simultanées de l'angle et du déphasage et sont donc efficaces en régime transitoire. Nous renvoyons le lecteur à des ouvrages plus spécialisés pour des informations complémentaires sur ces méthodes.

Les mesures en champ large sont en général basées sur l'observation de réseaux de franges noires correspondant à des conditions d'extinction de la lumière transmise.

Un montage classique est représenté sur la figure 2.13, dans laquelle les polariseurs et analyseurs sont croisés. On montre que l'intensité transmise s'écrit :

$$I = I_0 \sin^2 2\chi \times \sin^2 \frac{\delta}{2}$$

où χ est l'angle entre la direction de polarisation et une direction principale du milieu et δ le déphasage.

L'extinction est liée à deux conditions :

- $\chi = k\pi/2$ où k est un nombre entier. Ce réseau de franges est appelé isoclines et se déplace lorsque l'ensemble polariseur et analyseur est tourné.
- $\delta = 2k\pi$, ce qui conduit à une biréfringence locale qui s'écrit $\Delta n = \frac{k\lambda}{d}$ où k est appelé l'ordre de la raie. Ce second réseau de franges est appelé isochromes. Le calcul de la biréfringence nécessite de compter les ordres à partir de la situation isotrope.

Il est alors possible à partir du cliché d'établir la carte des biréfringences en traçant des lignes d'isobiréfringence pour chaque ordre. Cette méthode nécessite évidemment des matériaux suffisamment biréfringents pour conduire à plusieurs ordres mais pas trop pour éviter des lignes trop rapprochées.

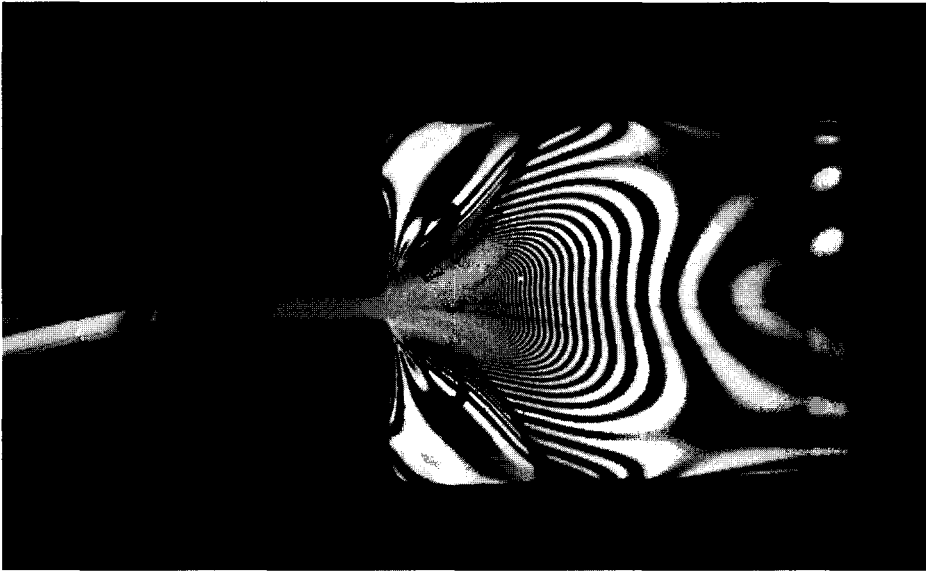


Figure 2.14 : Cliché de biréfringence d'un polystyrène dans une contraction. On notera l'existence de recirculations (cliché : CEMEF, École des Mines de Paris).

Un exemple de cliché est donné sur la figure 2.14 qui correspond à l'écoulement d'un polyéthylène dans une contraction 4-1 montée en sortie d'extrudeuse. Ce cliché illustre particulièrement bien l'augmentation de l'anisotropie à l'approche du capillaire et montre également les recirculations présentes dans les coins du réservoir.

Dans les situations d'écoulements complexes, cette technique expérimentale est précieuse pour caractériser l'influence de différents paramètres comme la géométrie de la filière, les caractéristiques moléculaires du polymère qui affectent sa rhéologie, l'apparition de défauts d'extrusion ou d'instabilités...

Le passage des mesures optiques aux mesures mécaniques de la contrainte tangentielle ou des différences de contraintes normales repose sur l'application de la loi tensio-optique. L'origine physique de cette loi est simple à comprendre dans le cas des polymères. La contrainte est liée à l'étirement des chaînes macromoléculaires sous écoulement. Il est donc logique d'une part que les axes principaux (optiques ou mécaniques) coïncident et d'autre part que les contraintes principales soient précisément le moteur de l'orientation moléculaire qui est à l'origine de la biréfringence.

D'un point de vue mathématique, cette loi s'exprime comme une proportionnalité entre le tenseur des indices de réfraction et le tenseur des contraintes, le coefficient tensio-optique C étant lié essentiellement à la structure chimique des macromolécules *via* la polarisabilité des unités de répétition.

On en déduit les relations suivantes :

$$\Delta n \sin 2\chi = 2C\tau$$

$$\Delta n \cos 2\chi = CN_1$$

qui montrent l'accessibilité à la contrainte tangentielle τ et à la première différence des contraintes normales N_1 par ces mesures optiques.

La loi tensio-optique s'applique raisonnablement sur des systèmes simples (homopolymères) à des températures suffisamment élevées par rapport à la transition vitreuse (quelque 20 °C) et lorsque les contraintes ne sont pas trop élevées de telle sorte que l'extension des chaînes reste très inférieure à l'extension maximale. Ces restrictions sont rarement rencontrées dans les situations d'intérêt pratique.

Ces mesures ouvrent la possibilité de tests de lois de comportement dans des situations d'écoulement complexes et permettent donc de juger de leur robustesse.

3.2.2. Les techniques de caractérisation de l'orientation moléculaire

Des techniques puissantes, mais plus lourdes que la biréfringence par exemple, peuvent être utilisées pour caractériser l'état de déformation des chaînes macromoléculaires dans les écoulements. Leur utilisation a surtout pour objet de répondre à des questions de nature fondamentale : comment un écoulement agit-il sur une chaîne de polymère, quels sont les mécanismes moléculaires qui sont à l'origine de la relaxation ?

Ces techniques sont appliquées à des écoulements simples de cisaillement ou élongationnels.

Le dichroïsme infrarouge est, si l'on peut dire, à la partie imaginaire de l'indice de réfraction ce qu'est la biréfringence à sa partie réelle. En effet, à une longueur d'onde correspondant précisément à une bande d'absorption infrarouge, la partie imaginaire de l'indice de réfraction est non nulle. Si le matériau est isotrope, l'absorbance⁷ est indépendante de la direction de polarisation du champ électrique incident. Par contre, si les unités de répétition ne sont plus réparties aléatoirement, du dichroïsme apparaît, ce qui correspond à une absorbance qui dépend de la direction du champ électrique par rapport à une direction de référence de l'échantillon.

L'explication est donnée sur la figure 2.15 où nous avons représenté le moment de transition \vec{M} associé au changement du moment dipolaire électrique d'une unité de répétition lors d'une vibration particulière. L'absorbance élémentaire due au moment de transition de cette unité s'écrit : $a_e = K(\vec{M} \cdot \vec{E})^2 \approx K \cos^2 \theta$ où θ désigne l'angle entre \vec{M} et \vec{E} . Pour l'ensemble de l'échantillon, il conviendra de prendre la valeur moyenne des $\cos^2 \theta$ sur toutes les unités de répétition. Il en résulte que, s'il existe une direction préférentielle

⁷ L'absorbance est définie en spectroscopie par l'expression $A = \log I_0/I_t$ où I_0 est l'intensité incidente et I_t l'intensité transmise.

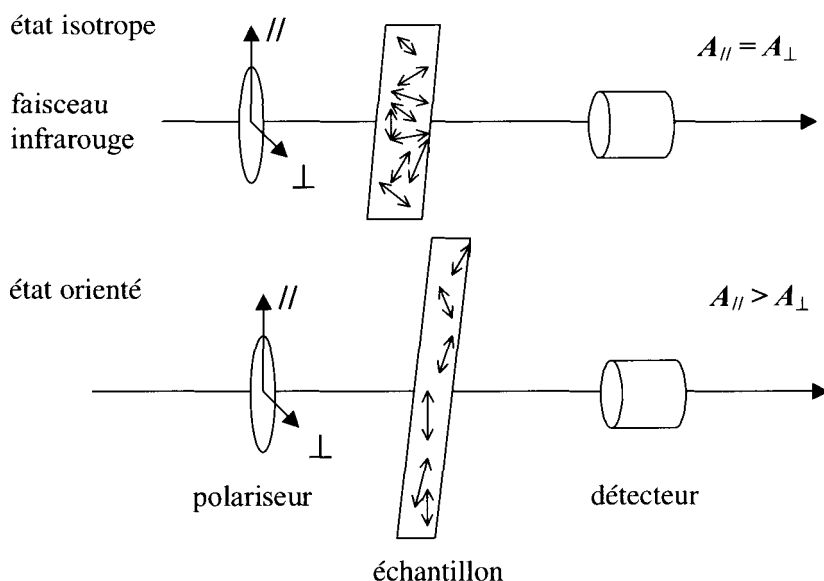


Figure 2.15 : Principe du dichroïsme infrarouge.

d'orientation, l'absorbance globale, obtenue pour un champ électrique parallèle à cette direction ($A_{//}$) sera différente de celle observée avec un champ électrique perpendiculaire (A_{\perp}). Cet écart reflète la distribution des orientations des moments de transition au sein du matériau, et donc des molécules.

Ces mesures sont simples à réaliser et permettent une caractérisation quantitative de l'orientation moléculaire à l'échelle des unités de répétition dans le matériau. Elles sont particulièrement utiles d'un point de vue industriel pour les procédés où l'étrépage joue un rôle important (fils et films), mais apportent également des informations uniques d'ordre plus fondamental lorsqu'on considère des mélanges de polymères, des copolymères statistiques ou à blocs où cette technique permet de caractériser le comportement de chaque espèce contrairement aux mesures mécaniques qui ne peuvent être que globales.

Des informations complémentaires peuvent être obtenues par des techniques de diffusion, particulièrement de diffusion de neutrons. Cette technique est la seule qui puisse apporter des informations sur l'anisotropie à différentes échelles spatiales, puisqu'il est possible d'observer à la fois la déformation globale des chaînes macromoléculaires et également l'anisotropie à des échelles plus petites que la taille de la pelote.

Cette technique, appliquée à des matériaux en masse, nécessite l'introduction d'un « contraste » sous forme d'une fraction de chaînes deutérées (de l'ordre de 5 à 10 % en poids), l'interaction entre le neutron et les noyaux des atomes étant dépendante de l'isotope considéré. Il est alors possible d'observer, sur un détecteur sensible aux neutrons diffusés, la figure de diffusion. Les lignes d'iso-intensité diffusée sont des cercles si les macromolécules sont dans un état isotrope.

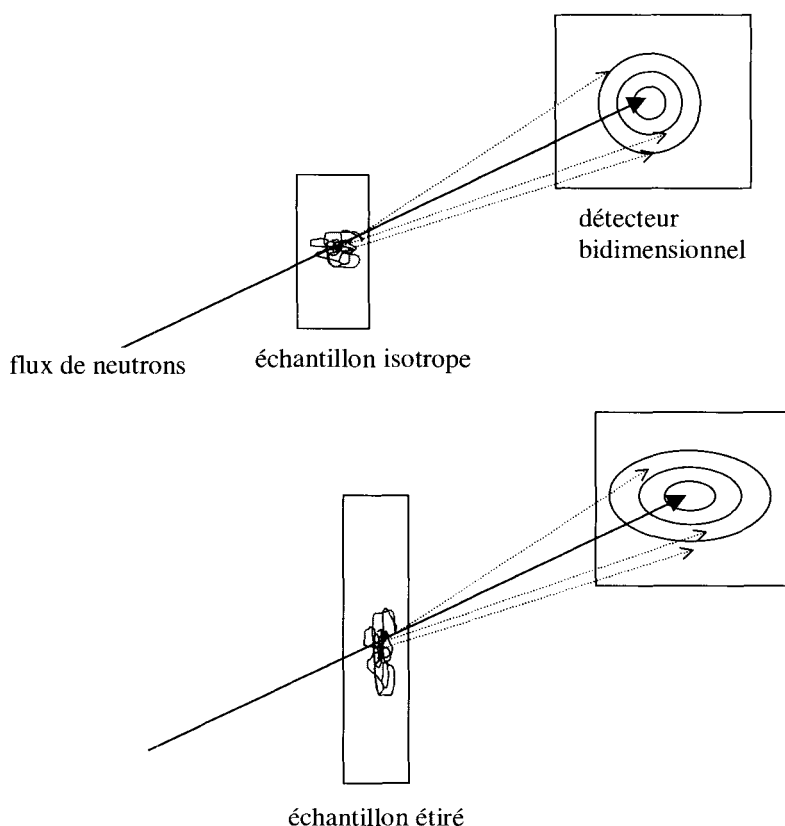


Figure 2.16 : Schéma de principe d'une expérience de diffusion de neutrons. Pour fixer les idées, la taille du détecteur est typiquement de $2\text{ m} \times 2\text{ m}$ et la distance détecteur-échantillon de 20 m.

Par contre, un échantillon orienté conduira à l'observation d'ellipses à partir desquelles on détermine (entre autres) la taille des macromolécules suivant les directions principales. Ces informations sont particulièrement utiles pour tester la validité de modèles de déformation ou de relaxation.

En symétrie uniaxiale, une seule figure de diffusion est suffisante. Par contre, dans un écoulement de cisaillement, il est possible, après figeage de l'état d'orientation par trempe en dessous de la température de transition vitreuse, de caractériser l'anisotropie de la chaîne (et son orientation par rapport au repère du cisaillement) dans les trois plans principaux.

Si la diffusion de neutrons reste la seule méthode applicable pour les systèmes amorphes, des mesures de diffraction des rayons X ont été réalisées avec le rayonnement synchrotron *in situ*, en sortie d'extrudeuse, de façon à suivre l'apparition de la cristallisation induite par l'orientation moléculaire, apportant ainsi de nouvelles informations sur la transformation de matériaux comme le film polyester.

4. Les principaux comportements des polymères fondus

Nous présentons dans ce paragraphe les comportements généraux des polymères à l'état fondu, en nous limitant aux homopolymères ou copolymères statistiques, pour lesquels le matériau peut être considéré comme homogène à l'échelle des macromolécules. Nous laissons également de côté les modifications qui résultent de l'adjonction de charges.

Le point le plus remarquable est lié au caractère universel de ces comportements, en ce sens qu'ils sont indépendants des détails de la structure chimique qui n'intervient que dans les préfacteurs des lois d'échelle et les valeurs absolues des grandeurs rhéologiques. Tous les comportements résultent donc de la physique de longues chaînes enchevêtrées et de leur dynamique. Ces aspects seront abordés plus loin. Nous allons nous attacher à l'influence de paramètres comme la masse molaire, la largeur de la distribution et la présence de ramifications. Sans couvrir la totalité des situations d'intérêt pratique, ces trois paramètres en représentent une grande partie.

Nous distinguerons le comportement en régime linéaire (qui revient finalement à tester le matériau sur une large gamme de temps ou de fréquences mais sans modifier son état) et les comportements non linéaires (moins bien appréhendés encore à l'heure actuelle).

4.1. Le régime linéaire

4.1.1. L'influence de la masse molaire

Il convient de comparer des matériaux à distribution étroite, correspondant à une même structure chimique.

a) La viscosité limite η_0

La variation de ce paramètre avec la masse molaire est schématisée sur la figure 2.17 dans une représentation bilogarithmique. On y distingue deux régimes :

- pour des chaînes de masse inférieure à une certaine masse critique M_c ($M < M_c$), la viscosité varie proportionnellement à la masse molaire soit $\eta_0 \approx M^1$;
- pour des chaînes plus longues ($M > M_c$) , la viscosité varie nettement plus fortement avec la masse suivant la loi : $\eta_0 \approx M^{3,4 \pm 0,1}$. Cette très forte dépendance de la viscosité avec la masse implique, à titre indicatif, que si l'on double la longueur des chaînes, la viscosité est multipliée par un facteur supérieur à 10.

Cette loi est suivie par une très grande variété de structures chimiques, pour peu qu'elles correspondent à ces chaînes flexibles. Des mesures de viscosité effectuées

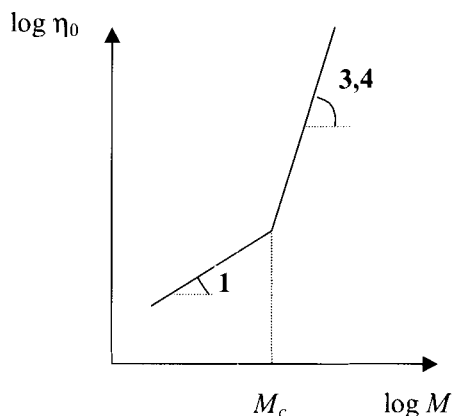


Figure 2.17 : Influence de la masse molaire sur la viscosité limite.

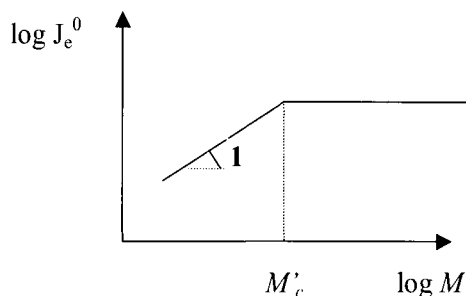


Figure 2.18 : Influence de la masse molaire sur la complaisance élastique limite.

avec des chaînes extrêmement longues montrent que l'exposant possède une très légère tendance à diminuer dans ce cas, sans pour autant atteindre 3⁸.

La masse critique M_c dépend fortement de la structure chimique du polymère, variant de quelques 1 000 g.mol⁻¹ (PET, polybutadiène) à quelques 10 000 g.mol⁻¹ (polystyrène...). On attribue le changement de régime (qui dans la réalité correspond à une transition douce entre les deux comportements) à l'apparition d'enchevêtrements entre les chaînes. On peut considérer que $M_c \approx 2 M_e$ où M_e représente la masse moyenne entre enchevêtrements.

En pratique, les polymères utilisés industriellement correspondent à une situation où les chaînes sont enchevêtrées.

b) La complaisance élastique limite

Ici encore, on observe deux régimes schématisés sur la figure 2.18. Aux plus faibles masses ($M < M_c$), la complaisance J_e^0 est proportionnelle à la masse, alors qu'aux masses plus élevées, la complaisance devient indépendante de la longueur de la chaîne.

La transition est observée pour des masses critiques M_c qui sont supérieures à la masse M_e définie plus haut (pour une structure chimique identique), puisque correspondant à environ 5 à 7 enchevêtrements par chaîne.

Il résulte des deux observations précédentes que le temps terminal augmente fortement (lorsque les chaînes sont enchevêtrées) avec la masse molaire ($M^{3,4}$). Les spectres viscoélastiques se caractérisent donc par un plateau caoutchoutique d'autant plus long et donc marqué que les chaînes sont longues.

⁸ L'exposant 3 correspond à la prévision de la théorie de reptation qui sera décrite plus loin.

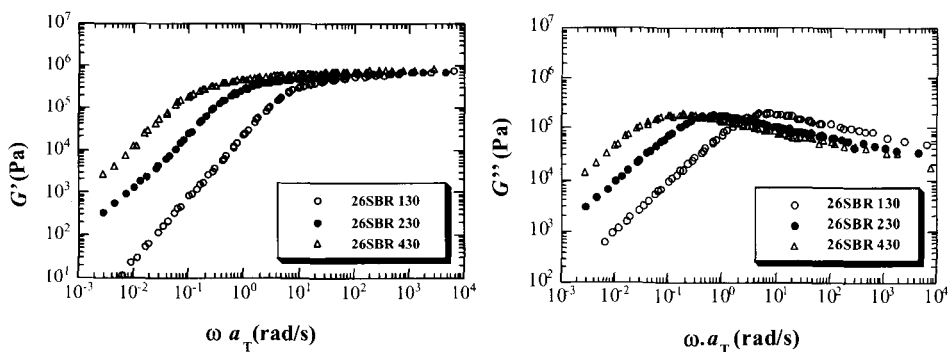


Figure 2.19 : Modules dynamiques G' et G'' en fonction de la fréquences pour 3 copolymères statistiques de type SBR à 26 % de styrène. Masses molaires : 130 000, 230 000, 430 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

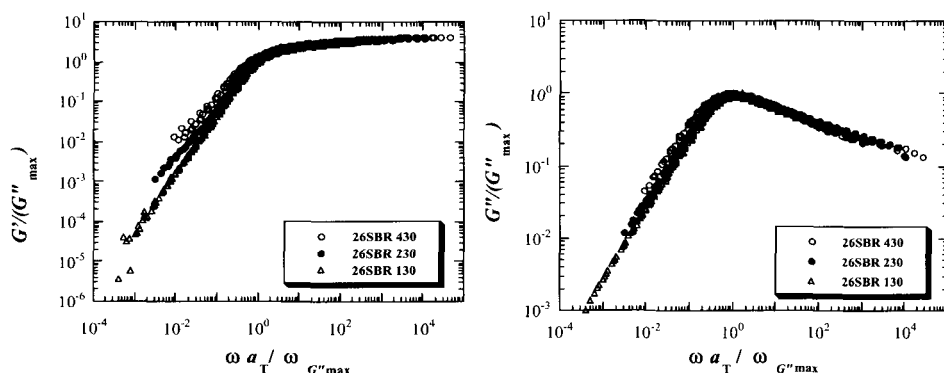


Figure 2.20 : Normalisation des courbes de la figure 2.19 montrant l'universalité des modules dynamiques en fonction de la fréquence.

c) L'allure des modules G' et G''

Un exemple d'influence de la masse molaire sur les modules G' et G'' est donné sur les courbes de la figure 2.19. On notera qu'à quelques détails près dont la raison apparaîtra plus loin, l'allure des courbes est « universelle ». En effet, une très bonne superposition des données est obtenue après une normalisation des modules (par la valeur G''_{\max}) et des fréquences (par la fréquence associée à G''_{\max} , appelée ici ω_{\max}), comme on peut le constater sur la figure 2.20.

Il est également instructif d'observer l'allure de la viscosité complexe en fonction de la fréquence, représentée pour les mêmes matériaux sur la figure 2.21.

Il apparaît que si les viscosités des trois produits sont très différentes à basse fréquence (et suivent la loi en $M^{3,4}$), les courbes se rejoignent rapidement et montrent la même dépendance en fréquence ($\approx \omega^{-0,8}$).

C'est donc à basse fréquence que prédomine l'influence de la masse molaire sur la viscosité.

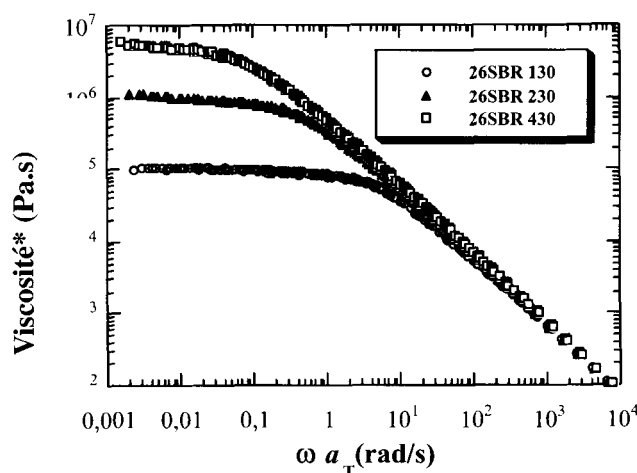


Figure 2.21 : Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour les mêmes matériaux.

4.1.2. L'influence de la largeur de la distribution

Elle est particulièrement bien mise en évidence lorsqu'on compare des matériaux possédant une même masse moyenne en poids mais des largeurs de distribution différentes. Nous donnons, à titre d'exemple sur la figure 2.22, les courbes maîtresses des modules G' et G'' correspondant à un produit à distribution étroite (N) et un produit de même nature chimique à distribution plus large (W), mais à masse molaire moyenne en poids voisine.

On remarque que le plateau en G' apparaît nettement plus incliné et la largeur du pic de $G''(\omega)$ plus importante pour le matériau à distribution large. Ceci est bien illustré sur la figure 2.23 où le module G'' est porté en fonction de la pulsation réduite. On constatera cependant que le module au plateau (proportionnel à l'aire sous les courbes) est indépendant de la largeur de la distribution.

L'allure de la viscosité complexe en fonction de la fréquence est également sensible à ce paramètre moléculaire. On note sur la figure 2.24 que le produit à distribution large possède une viscosité limite très proche (peut-être légèrement supérieure) de celle du matériau à distribution étroite. Par contre ce dernier quitte « brutalement » le plateau de viscosité alors que la chute est beaucoup plus douce pour le produit à distribution large. Ici encore, à haute fréquence, les deux matériaux ne sont pas différenciés.

La viscosité limite apparaît liée à la masse molaire moyenne en poids \overline{M}_w , ce qui a été particulièrement bien établi sur des mélanges bimodaux d'homopolymères à distribution étroite.

La viscosité étant peu affectée par la largeur de la distribution dans l'exemple choisi, les différences majeures à basse fréquence résident dans l'élasticité limite J_e^0 . La figure 2.25 illustre sur les deux matériaux précédents le résultat d'une expérience de fluage recouvrance conduite sous la même contrainte (qui reste dans le domaine linéaire).

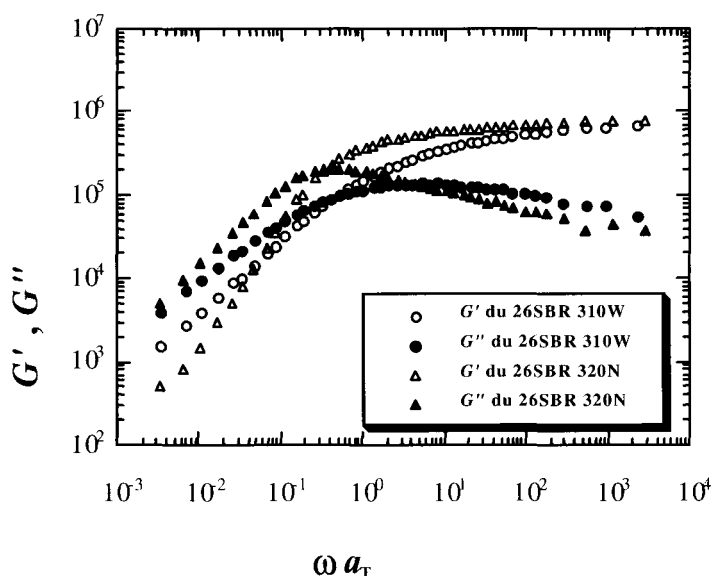


Figure 2.22 : Influence de la largeur de la distribution sur les modules dynamiques :
 26SBR310W : masse $\overline{M}_w = 310\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,3$
 26SBR320N, $\overline{M}_w = 320\,000\text{ g.mol}^{-1}$; $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1,3$.

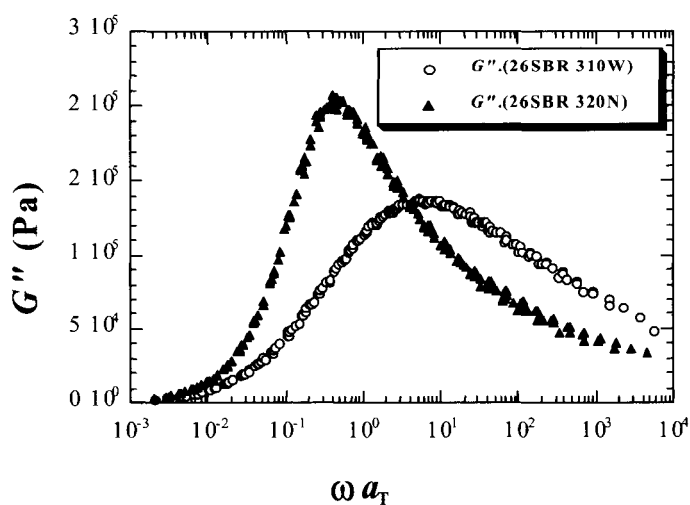


Figure 2.23 : Représentation semi-logarithmique de $G''(\omega)$ montrant l'augmentation de la largeur du spectre de relaxation en présence d'un échantillon à distribution large.

Les deux pentes très voisines dans la phase de fluage illustrent l'identité des viscosités limites η_0 . Par contre, la recouvrance est nettement plus marquée dans le cas du produit à distribution large.

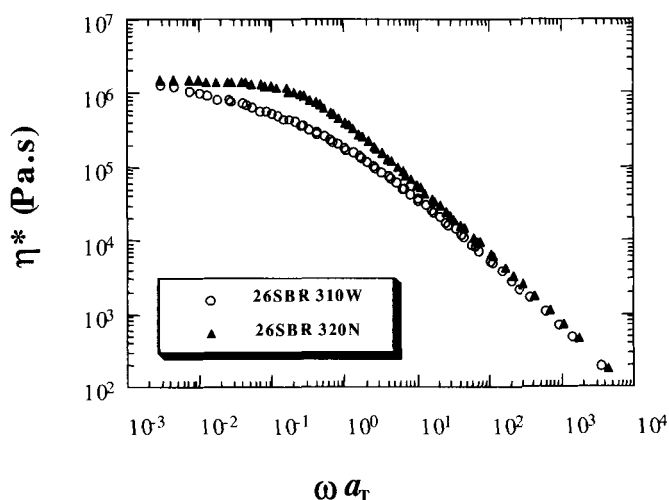


Figure 2.24 : Influence de la largeur de la distribution sur la viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence pour les mêmes matériaux.

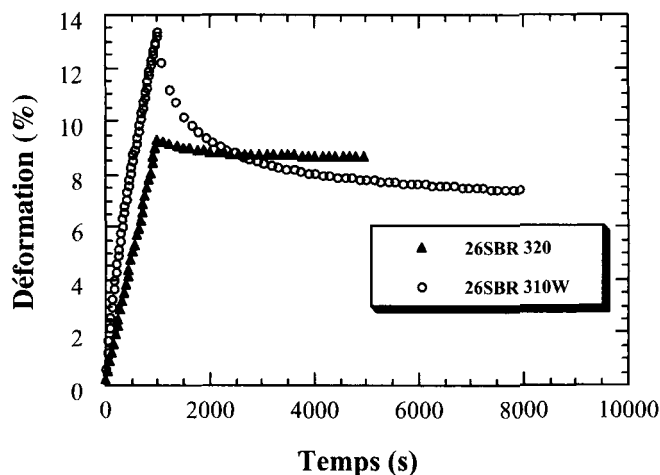


Figure 2.25 : Influence de la largeur de la distribution sur l'élasticité, illustrée par une expérience de fluage-recouvrance.

Un effet très spectaculaire sur le comportement de J_e^0 pour des mélanges bimodaux d'homopolymères à distribution étroite mérite d'être cité. En effet, introduisons dans une matrice de chaînes courtes (mais déjà suffisamment enchevêtrées), une fraction croissante de chaînes longues. Pour les deux composants pris isolément, la complaisance J_e^0 est indépendante de la masse donc identique. On pourrait penser naïvement qu'il en est de même pour les mélanges. Expérimentalement, on constate que la complaisance des mélanges passe par un

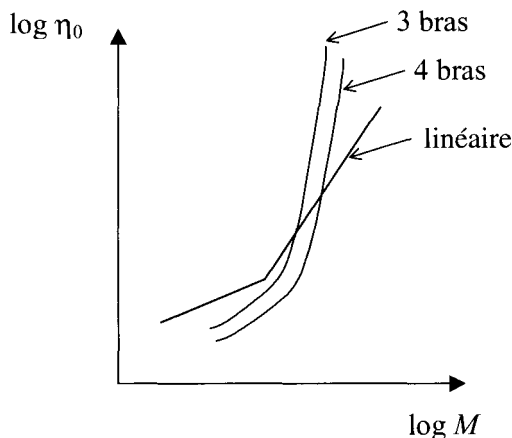


Figure 2.26 : Comparaison qualitative de la viscosité limite de polymères en étoiles et de chaînes linéaires.

maximum très prononcé (facteur 100 environ !) pour des teneurs de l'ordre de 5 à 10 % en grandes chaînes. Tout se passe donc comme si, alors que la viscosité limite est peu affectée dans ce cas par les grandes chaînes, ces dernières agissent comme de véritables ressorts à l'intérieur du matériau en écoulement.

D'un point de vue quantitatif, il est admis, que dans un produit à distribution large, la complaisance J_e^0 varie comme une puissance élevée du rapport $\overline{M}_z / \overline{M}_w$ $\left(J_e^0 \approx \left(\frac{\overline{M}_z}{\overline{M}_w} \right)^{3-5} \right)$.

4.1.3. L'influence de la présence de ramifications

Les difficultés de synthèse et de caractérisation soignée d'un polymère ramifié font utiliser des polymères en étoile, présentant un nombre et une longueur de bras bien définis, comme matériaux modèles pour l'étude de ce paramètre. On peut alors comparer les propriétés d'un linéaire à celles d'une étoile de même masse molaire.

La figure 2.26 compare qualitativement les viscosités limites de polymères linéaires ou en étoile à 3 ou 4 branches. Deux régimes apparaissent.

Pour des masses peu élevées, la viscosité du linéaire est supérieure à celle de l'étoile de même masse alors que l'inverse est observé aux fortes masses. On note également que le croisement intervient pour des masses d'autant plus élevées que le nombre de bras est important, montrant ainsi l'importance de la longueur du bras, davantage que celle de la masse totale de la macromolécule.

On note également que le comportement de la viscosité des étoiles en fonction de leur masse ne peut être assimilé à une loi puissance mais montre une croissance quasi exponentielle de la viscosité. On obtient en effet une loi qui s'écrit :

$$\eta_0 \approx \left(\frac{N_{\text{bras}}}{N_e} \right)^{1/2} \exp \left(v \frac{N_{\text{bras}}}{N_e} \right) \text{ où } N_{\text{bras}} \text{ désigne le nombre de monomères par bras,}$$

N_e le nombre moyen de monomères entre enchevêtrements et v un paramètre déterminé expérimentalement et voisin de 0,6 quelle que soit la structure chimique de la chaîne. Pour des grandes longueurs de bras, c'est la dépendance exponentielle qui domine.

Le comportement observé aux faibles masses molaires s'explique par la diminution du volume occupé par une étoile par rapport au linéaire de même masse. En effet, le point de ramification impose une contrainte supplémentaire sur la répartition des segments qui ne peut aller que dans le sens d'une diminution de la taille. Cet effet est d'autant plus marqué que le nombre de bras de l'étoile augmente.

Le changement de régime apparaît lorsque les bras deviennent suffisamment enchevêtrés (environ 5 enchevêtrements par bras). Une analogie de comportement peut être faite entre un tas de branches ramifiées (chêne) et l'équivalent linéaire (saule pleureur). Il est largement plus facile d'extraire du tas une branche de saule qu'une branche de chêne. On ressent également le fait que plus les ramifications sont longues et nombreuses, plus difficile est la tâche.

La complaisance élastique limite est également très sensible à la présence de ramifications. Dans le cas des étoiles, il est bien établi que $J_e^0 \approx v \frac{N_{\text{bras}}}{N_e}$, où v désigne le même coefficient que plus haut, dont la valeur 0,6 est, ici encore, peu sensible à la nature chimique du polymère.

Il en résulte une élasticité d'autant plus marquée que les bras de l'étoile sont enchevêtrés, contrairement aux homologues linéaires.

Le temps terminal est, comme la viscosité, fortement dépendant de la longueur des bras. La loi se déduit des variations de J_e^0 et de η_0 avec ce paramètre et s'écrit :

$$\tau_w \approx \left(\frac{N_{\text{bras}}}{N_e} \right)^{3/2} \exp \left(v \frac{N_{\text{bras}}}{N_e} \right).$$

L'allure des modules G' et G'' en fonction de la fréquence se différencie nettement de celle des chaînes linéaires, particulièrement lorsque la longueur des bras devient importante, comme on peut le constater sur la figure 2.27.

On constate que G'' possède, sur toute une zone de fréquences comprises entre celles associées à son maximum et à la zone terminale, une pente assez faible. Ces remarques traduisent l'existence de processus de relaxation s'étalant sur une très large gamme de temps entre le plateau et la zone terminale. Ce phénomène n'est pas aussi marqué dans les linéaires à distribution large.

Les polymères en étoiles sont évidemment des systèmes modèles, mais on retrouve sur des polymères industriels ramifiés, comme des polyéthylènes quelques similitudes. En particulier, ce sont avant tout les ramifications longues (polyéthylène basse densité ou PEBD) qui augmentent les temps terminaux, la viscosité ou la complaisance élastique limite. Cependant, la polymolécularité des échantillons masque souvent les particularités des espèces linéaires ou fortement ramifiées. Ainsi, l'allure des modules dynamiques d'échantillons présentant des ramifications longues peut être très voisine de celle d'un linéaire à distribution très large (polyéthylène haute densité).

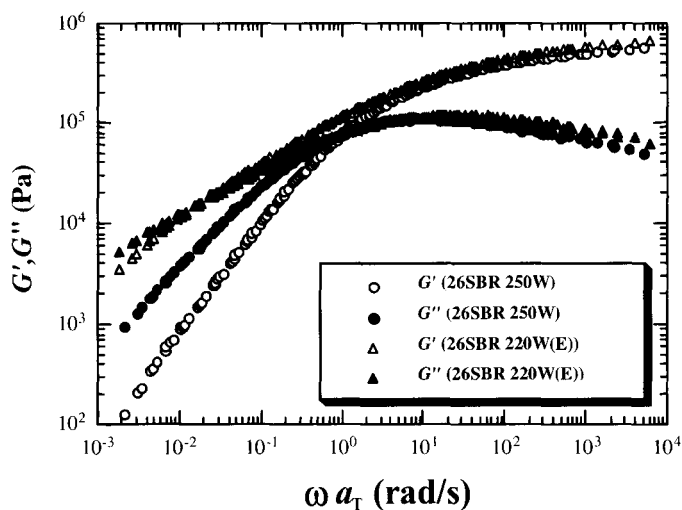


Figure 2.27 : Comparaison entre les modules dynamiques d'un polymère linéaire (26SBR250W) $\overline{M}_w = 250\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,6$ et d'un polymère en étoile à 3 bras (26SBR220W(E)) $\overline{M}_w = 220\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $\overline{M}_w/\overline{M}_n = 2,3$.

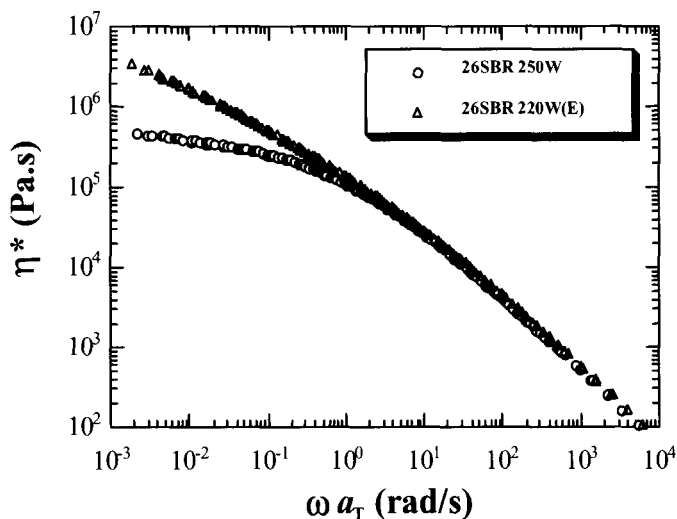


Figure 2.28 : Comparaison entre les viscosités complexes d'un polymère linéaire (26SBR250W) et d'un polymère en étoile (26SBR220W(E)).

La signature la plus classique réside dans la comparaison des viscosités complexes. Sur la figure 2.28, nous comparons la viscosité complexe d'un polymère en étoile à trois branches avec celle du linéaire de même nature et de même masse molaire. On note le comportement très rhéofluidifiant du polymère

étoilé. Ce phénomène est encore plus accentué avec les polymères ramifiés. En particulier, on reconnaît souvent un polyéthylène basse densité à la forte viscosité observée aux basses fréquences et à sa diminution forte et rapide quand la fréquence augmente, comme on peut le constater quelques pages plus loin sur la figure 2.30 qui compare un PEBD et un PEHD (polyéthylène haute densité).

4.1.4. Conclusions sur l'influence des paramètres moléculaires

La rhéologie dans le domaine linéaire apparaît comme une technique très sensible à la masse molaire du matériau, à la distribution des masses et éventuellement à la présence de ramifications. La rhéologie peut alors se transformer en technique analytique au sens physico-chimique du terme. Lorsque les préfacteurs caractéristiques de la structure chimique ont été déterminés, il devient possible d'effectuer la démarche inverse qui consiste à caractériser la distribution des masses molaires à partir des données rhéométriques. Des méthodes efficaces pour les chaînes linéaires ont été proposées récemment. Des logiciels sont d'ores et déjà commercialisés, rendant cette possibilité accessible à un large public. Leur qualité et leur champ d'application sont amenés à s'améliorer dans les prochaines années. La rhéométrie est en particulier plus sensible à de faibles fractions de fortes masses que la chromatographie d'exclusion stérique et trouve tout son intérêt pour les polymères non solubles dans les solvants organiques classiques à température ambiante comme pour les polyéthylènes, polypropylènes...

4.2. Le régime non linéaire

La variété de tests, la différence de comportements entre le cisaillement et l'élongation uni- ou multi-axiale ainsi que les difficultés expérimentales rendent ce domaine largement moins exploré que le précédent, bien que son intérêt soit au moins aussi important en pratique. Nous nous limiterons au régime stationnaire et au comportement lors de tests de démarrage aussi bien en cisaillement qu'en élongation. Le régime non linéaire se caractérise également par la présence d'effets élastiques, dont nous décrirons quelques particularités.

4.2.1. Le cas du cisaillement

a) Le régime stationnaire

L'étude de l'évolution de la contrainte en fonction du taux de cisaillement requiert en général l'utilisation de différents rhéomètres si un très large domaine veut être exploré. Le comportement aux faibles gradients de vitesse est classiquement étudié à l'aide de tests de fluage pratiqués sur un rhéomètre à contrainte imposée. On couvre alors la gamme $10^{-5} \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. Ce type de rhéomètre ou mieux un rhéomètre à déplacement imposé permet de caractériser le régime stationnaire jusqu'à quelques s^{-1} . La limite supérieure n'est en général pas liée au rhéomètre en lui-même mais à la réaction des échantillons, qui montrent une surface fortement perturbée lorsqu'ils ne sont pas éjectés, rendant

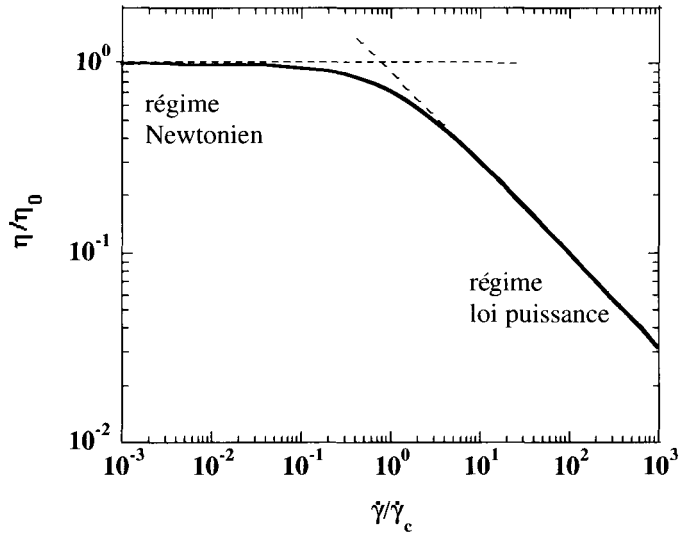


Figure 2.29 : Allure typique de la variation de la viscosité avec le taux de cisaillement pour un polymère fondu.

les mesures totalement invalides. Il convient alors d'utiliser un rhéomètre capillaire, seul équipement permettant d'atteindre des gradients de vitesse de l'ordre de 10^4 s^{-1} . Il convient évidemment de surveiller l'aspect du jonc en sortie dont certains défauts peuvent évoquer glissement à la paroi, instabilités amont, rendant encore une fois les mesures de perte de charge en fonction du débit inexploitable en terme de viscosité en fonction du taux de cisaillement.

L'allure typique du comportement d'un polymère fondu est représentée sur la figure 2.29.

On distingue un plateau newtonien aux faibles vitesses, dont la viscosité correspondante η_0 est évidemment la même que celle qui est mesurée en régime linéaire. La viscosité diminue ensuite pour atteindre très souvent un comportement de type loi puissance (c'est-à-dire une droite dans une représentation bilogarithmique) aux plus forts gradients. On n'observe pas de plateau de viscosité à très fort gradient avec ce type de fluide.

Une loi très prisée pour ajuster ce type de courbe (nécessaire pour introduire le comportement des polymères dans les logiciels dédiés à des procédés de mise en forme) est la loi de Carreau-Yasuda qui contient 4 paramètres ajustables et s'écrit :

$$\eta = \eta_0 \left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c} \right)^{2a} \right)^{\frac{n-1}{2a}}.$$

La signification physique des paramètres η_0 , n et $\dot{\gamma}_c$ est immédiate, le paramètre a agit essentiellement sur la courbure dans le changement de régime entre le plateau newtonien et la loi puissance.

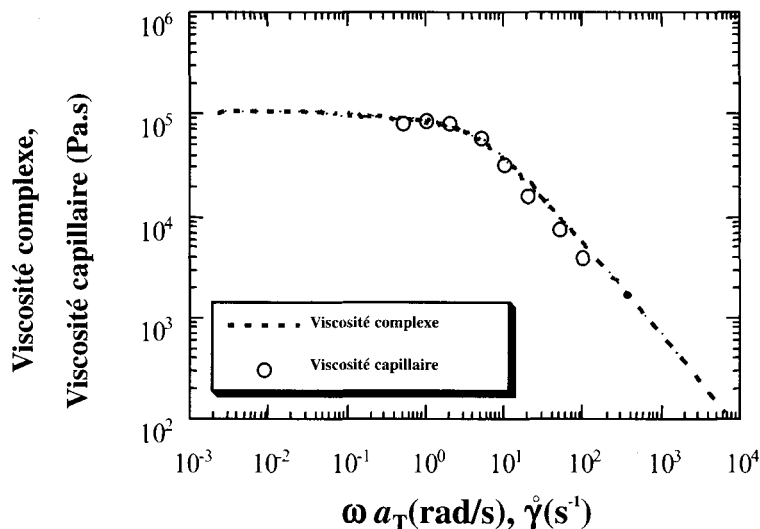


Figure 2.30 : Viscosité complexe η^* en fonction de la fréquence et viscosité mesurée en rhéométrie capillaire pour le polymère 26SBR130 à 75 °C.

b) La loi de Cox-Merz

L'allure de la courbe $\eta(\dot{\gamma}_c)$ est très voisine de celle de $\eta^*(\omega)$ bien qu'elles correspondent à deux modes de sollicitations très différents. La similitude dépasse le caractère qualitatif. En effet, dans de nombreux cas (homopolymères, copolymères statistiques, mélanges compatibles), on note une très bonne coïncidence entre la viscosité en régime permanent $\eta(\dot{\gamma})$ et la viscosité complexe en régime dynamique lorsque $\omega = \dot{\gamma}$. Un exemple est illustré sur la figure 2.30.

Bien que dénuée de tout fondement théorique, l'applicabilité de cette loi est fort utile en pratique, les mesures linéaires étant plus simples à conduire. Il faut cependant noter qu'il existe des contre-exemples dans les polymères fondus comme dans d'autres secteurs.

c) L'influence des paramètres moléculaires

- Masse molaire

Nous savons déjà que la masse molaire agit sur la viscosité η_0 et le taux de cisaillement critique $\dot{\gamma}_c$ (inversement proportionnel à un temps de relaxation). Lorsque les données $\eta(\dot{\gamma})$ sont renormalisées pour s'affranchir de l'effet de ces deux grandeurs, on observe une courbe maîtresse, caractéristique du comportement d'un polymère à distribution étroite. Il en résulte qu'un changement de la longueur de la chaîne n'affecte que les paramètres η_0 et $\dot{\gamma}_c$ et en particulier ne modifie pas la courbure au voisinage du changement de régime, ni l'exposant de la loi puissance. La pente dans le domaine de la loi puissance est de l'ordre de $-0,85$ pour des polymères à distribution étroite.

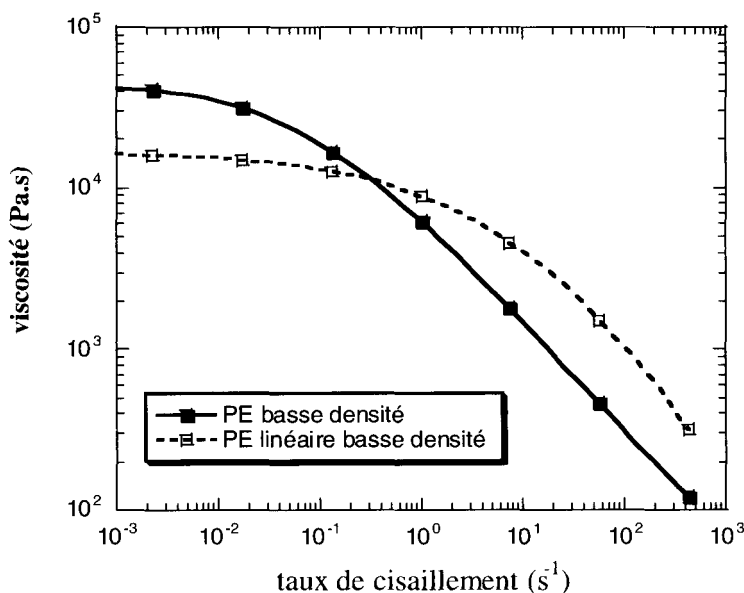


Figure 2.31 : Comparaison de la viscosité d'un PEBD (ramifié) et d'un PEBDL (linéaire) à 160 °C.

On notera, en revenant sur la figure 2.21 et en appliquant la loi de Cox-Merz, que lorsque le taux de cisaillement devient suffisamment élevé, les différences de viscosité qui existaient à bas gradient sont gommées.

- Largeur de la distribution

La polymolécularité du polymère affecte fortement l'allure de la courbe d'écoulement. Une fois les données normalisées par la viscosité newtonienne, on constate que, lorsque la distribution des masses molaires est plus large, la viscosité quitte le plateau newtonien à des gradients d'autant plus bas, et que la diminution de viscosité avec le taux de cisaillement est d'autant plus lente. Ce comportement s'interprète aisément par l'existence de temps de relaxation longs, caractéristiques des chaînes les plus longues.

Un exemple de ce comportement est illustré par les viscosités complexes d'un produit large et d'un produit étroit sur la figure 2.24.

Il faut également noter que l'élargissement de la largeur de la distribution est bénéfique en terme de facilité de mise en œuvre. En particulier, les défauts d'extrusion sont repoussés vers des gradients plus élevés.

- Présence de ramifications

L'allure de la courbe d'écoulement d'un polymère ramifié est assez proche de celle d'un produit à distribution très large. En particulier, on constate, outre une viscosité très élevée à bas gradient, un plateau newtonien relativement court. Un exemple de comparaison entre un PEBD et un PEBDL est donné sur la figure 2.31.

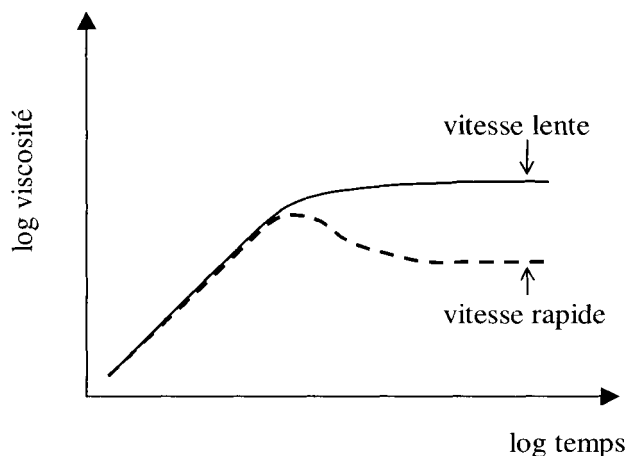


Figure 2.32 : Allure de la viscosité transitoire lors d'un cisaillement à $\dot{\gamma}$ imposé.

On pourra aussi comparer les viscosités complexes d'un polymère en étoile et de son homologue linéaire données sur la figure 2.28.

d) Le régime transitoire

Nous limiterons notre attention à l'expérience de croissance des contraintes qui consiste à appliquer un taux de cisaillement constant à un échantillon et à observer l'évolution de la contrainte tangentielle notée $\sigma^+(t, \dot{\gamma})$, ou de la viscosité notée $\eta^+(t, \dot{\gamma})$. L'évolution typique observée pour les polymères fondus (ou les solutions concentrées sur lesquelles les expériences sont plus faciles à réaliser) est donnée schématiquement sur la figure 2.32. À basse vitesse, on note une croissance lente de la viscosité, caractéristique d'un fluide viscoélastique possédant des temps de relaxation très longs, puis l'atteinte d'un régime stationnaire. Le comportement à très basse vitesse peut être entièrement décrit par la théorie de la viscoélasticité linéaire.

Quand le taux de cisaillement augmente, on note pour des déformations relativement modérées (de l'ordre de 200 %) l'apparition d'un dépassement de contrainte (ou de viscosité) avant de redescendre à l'état stationnaire. Ce phénomène est d'autant plus marqué que le gradient de vitesse augmente. Il se produit à des temps d'autant plus courts, mais la déformation associée au maximum de contrainte tend à augmenter légèrement.

Ce pic, parfois appelé pic élastique, ne doit pas être associé à une quelconque manifestation de thixotropie. Il est caractéristique du comportement viscoélastique non linéaire des fluides polymères. Schématiquement, on peut considérer que le cisaillement appliqué à l'échantillon contribue aux premiers instants de la déformation à une extension partielle des chaînes. Lorsque les contraintes augmentent fortement, les chaînes tendent à « glisser » les unes par rapport aux autres de façon soudaine, générant cette chute de viscosité. Tout

revient à dire que la déformation qu'elles voient devient alors inférieure à la déformation macroscopique, avant que s'établisse un régime permanent où la notion de déformation n'a plus d'intérêt.

4.2.2. Le cas de l'élongation uniaxiale : rhéométrie élongationnelle

La caractérisation soignée du comportement des polymères fondus en élongation nécessite des rhéomètres spécifiques, bien que des accessoires soient proposés sur les rhéomètres rotatifs de cisaillement ou que des dispositifs d'étirage soient adaptables en sortie de filière d'un rhéomètre capillaire. Ces rhéomètres doivent appliquer une vitesse de déformation $\dot{\epsilon}$ constante, définie par $\dot{\epsilon} = \frac{1}{L} \left(\frac{dL}{dt} \right)$ où L désigne la longueur de l'échantillon à l'instant t . Il est donc nécessaire, si l'échantillon est étiré entre une extrémité fixe et un mors mobile, que ce dernier se déplace à une vitesse croissant exponentiellement dans le temps de telle sorte que le taux d'étirage⁹ λ s'écrive $\lambda = \exp(\dot{\epsilon}t)$. Dans ce type d'équipement, les taux d'étirage sont toujours limités par la distance que peut parcourir le mors mobile, et le régime stationnaire peut ne pas être atteint. Un autre type d'équipement, développé dans les années 1970 par Meissner repose sur l'étirage entre rouleaux tournant à vitesse constante d'un échantillon dont la longueur étirable reste fixe. La déformation n'est alors plus limitée géométriquement. Par contre, la difficulté de ce genre d'expérience réside dans le contrôle de l'homogénéité de la déformation, ce qui nécessite une homogénéité stricte de la température au sein de l'éprouvette, des échantillons préparés avec soin et exempts de défauts ainsi qu'un moyen de contrôle en cours de traction ou a posteriori de la déformation. Ces expériences sont donc plus délicates que leurs homologues en cisaillement.

Nous décrirons dans un premier temps la réponse en régime transitoire, le régime stationnaire apparaissant comme la limite aux temps longs.

L'allure des courbes de croissance des contraintes ou de la viscosité élongationnelle $\eta_{e1}^+(\iota, \dot{\epsilon}) = \frac{\sigma^+(\iota, \dot{\epsilon})}{\dot{\epsilon}}$ est donnée sur la figure 2.33. On constate, lorsque les expériences sont réalisées à très basse vitesse, une croissance lente de la viscosité élongationnelle dont la pente diminue lentement au cours du temps pour atteindre l'état stationnaire. Lorsque cette dernière augmente, on note un renforcement des contraintes, (parfois appelé *strain hardening*), qui apparaît d'autant plus tôt que la vitesse est élevée. On peut donc considérer que l'échantillon durcit temporairement sous élongation. Lorsque le taux d'élongation augmente, on observe une incurvation de la courbe et l'observation, généralement brève, d'un état stationnaire qui précède souvent de peu la rupture de l'échantillon. Il est important de bien intégrer le fait qu'une vitesse de déformation de 1 s^{-1} correspond à un doublement de la longueur de l'échantillon chaque seconde ! Il s'agit donc de conditions de déformation très « violentes » en comparaison du cisaillement.

⁹ La déformation au sens élongationnel est définie par $\epsilon = \ln(\lambda)$.

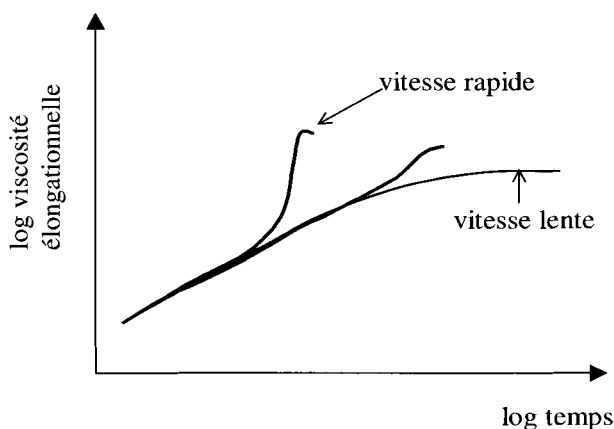


Figure 2.33 : Allure de la viscosité élongationnelle transitoire.

Le phénomène de renforcement des contraintes est fréquent mais non systématique. Son amplitude dépend des temps de relaxation du polymère *via* la distribution des masses molaires. Il semble que la présence de fractions de fortes masses (soit volontairement ajoutées, soit dues aux conditions de synthèse) favorise ce phénomène au même titre que la présence de ramifications longues comme dans les polyéthylènes basse densité. L'expérience montre également que la présence d'un renforcement marqué des contraintes conduit à une déformation homogène de l'échantillon.

Le comportement en régime stationnaire est plus délicat à caractériser, compte tenu de la rupture fréquente des échantillons. Cependant, il est à peu près clair que la présence de ramifications longues, ou celle de fractions de forte masse dans la distribution conduisent à une viscosité élongationnelle en régime stationnaire qui passe par un maximum plus ou moins marqué, alors que la viscosité en cisaillement suit un comportement rhéofluidifiant.

Ce maximum de la viscosité élongationnelle favorise la stabilité des étirages. En effet, supposons qu'une striction apparaisse sur le fil. En ce point, la contrainte est plus élevée, ce qui engendre une vitesse de déformation plus grande. Cependant, la viscosité élongationnelle augmentant avec la vitesse, cette portion d'échantillon apparaît plus « dure ». La déformation se propage alors aux autres parties de l'éprouvette, évitant la rupture de l'échantillon.

4.2.3. Manifestations de l'élasticité des fluides polymères

Les polymères fondus sont des fluides élastiques : l'étude du régime linéaire nous a montré par exemple que l'échantillon recouvrait partiellement ses dimensions lors de la suppression de la contrainte de fluage et qu'il existait une complaisance élastique limite. En régime non linéaire, l'élasticité du fluide conduit à des manifestations spectaculaires comme le gonflement en sortie de filière dont l'existence a été mentionnée plus haut.

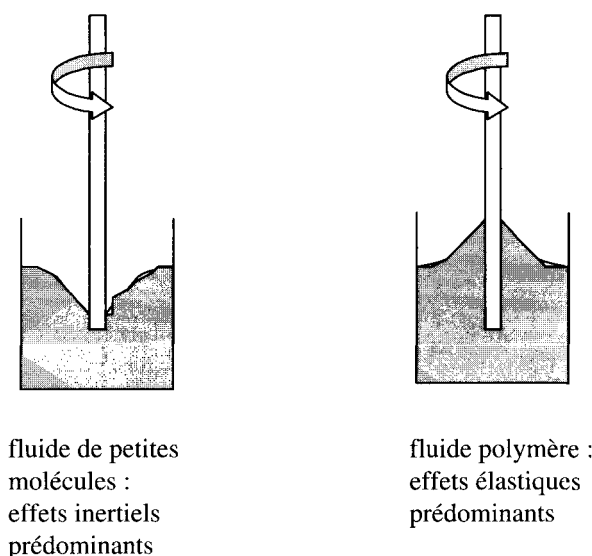


Figure 2.34 : Représentation schématique de l'effet Weissenberg des fluides élastiques.

Une autre manifestation remarquable est l'effet Weissenberg (Figs. 2.34 et 2.35), qui correspond à la montée du fluide viscoélastique le long d'un barreau en rotation dans le fluide, alors que les forces inertiels qui prédominent dans les petites molécules tendent à créer un vortex.

L'élasticité du fluide peut être caractérisée par la mesure des différences des contraintes normales et particulièrement de la première différence des contraintes normales $N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ où σ_{11} et σ_{22} sont les contraintes normales s'exerçant dans les directions de la vitesse et du gradient respectivement. N_1 s'obtient par la mesure de la force s'exerçant selon l'axe de rotation (et donc perpendiculairement au plan) en géométrie cône-plan. Schématiquement, l'existence de cette force peut se voir comme le résultat de l'alignement des chaînes macromoléculaires selon les lignes de courant. Il en résulte une force de rappel élastique qui « sert » le cône et qui produit une poussée verticale, un peu comme lorsqu'on cherche à serrer dans sa main un objet conique.

La relation entre l'existence de cette force normale et l'orientation des chaînes se perçoit bien au travers de la deuxième loi tensio-optique. En effet, la biréfringence est, comme nous l'avons vu, liée à la déformation des chaînes et la seconde loi tensio-optique montre que N_1 , à biréfringence donnée, augmente avec le degré d'alignement. Une autre façon de considérer cette élasticité revient à représenter une chaîne macromoléculaire dans un écoulement comme un haltère élastique, c'est-à-dire deux sphères séparées par un ressort. Le frottement, donc le caractère visqueux, est concentré sur les sphères alors que l'élasticité est représentée par le ressort.

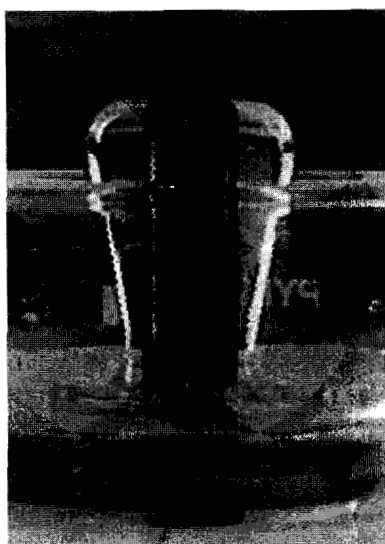


Figure 2.35 : Effet Weissenberg réel d'un fluide très élastique (fluide de Boger). La forme du fluide autour du barreau évolue dans le temps sous l'effet combiné des effets élastiques, de la gravité et de la tension superficielle. (Cliché Polymères, Colloïdes et Interfaces, Université du Maine).

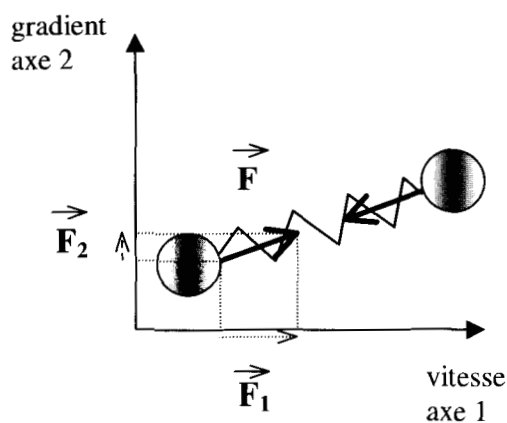


Figure 2.36 : Représentation schématique de l'origine des forces normales.

Le dessin de la figure 2.36 montre bien l'existence de projections différentes des forces élastiques agissant sur les sphères selon les axes 1 et 2 du repère lié au cisaillement. Plus l'alignement en direction de la vitesse est prononcé, plus grande est N_1 , essentiellement proportionnelle à $F_1 - F_2$.

En régime stationnaire, N_1 augmente avec le taux de cisaillement. Dans la limite des bas gradients N_1 augmente comme $\dot{\gamma}^2$ alors qu'un comportement en $\dot{\gamma}^m$

avec $m < 2$ est observé aux vitesses plus élevées. L'équivalent de la loi de Cox-Merz existe également pour N_1 . En effet, on note que $2 \frac{G'}{\omega^2} \approx \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2}$ pour $\omega = \dot{\gamma}$. L'accord est cependant moins bon que celui obtenu pour la viscosité surtout aux forts $\dot{\gamma}$.

5. Aspects moléculaires du comportement rhéologique

Nous avons jusqu'à présent décrit les principales caractéristiques du comportement rhéologique des polymères fondus en mettant en évidence les relations entre les grandeurs rhéologiques et les paramètres moléculaires. Nous allons maintenant donner quelques éléments de compréhension de ces comportements basés sur une vue moléculaire de ces systèmes de grandes chaînes.

5.1. Les polymères en masse

Considérons une chaîne macromoléculaire, linéaire, suffisamment flexible pour pouvoir être représentée, en première approximation, par une succession de n segments de longueur b , tous identiques, tels que la position spatiale d'un segment soit indépendante de celle du segment précédent¹⁰. La répartition des segments suit la statistique d'une marche au hasard. Il en résulte par exemple que la distance entre les extrémités de la chaîne s'écrit $\langle R_0^2 \rangle = nb^2$ où $\langle \rangle$ désigne une valeur moyenne sur un grand nombre de chaînes identiques. La chaîne apparaît donc très repliée sur elle-même ; on parle d'une conformation en pelote statistique. Si l'on considère la densité de segments, d , à l'intérieur du volume occupé par la chaîne, il est facile de montrer que $d \approx \frac{n}{[\langle R_0^2 \rangle^{1/2}]^3} \approx n^{-1/2}$, c'est-à-dire que d diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente.

Un polymère en masse dans l'état fondu est constitué de telles chaînes qu'il faut s'imaginer comme animées d'une dynamique interne très rapide, liée à des températures supérieures à la température de transition vitreuse. L'orientation d'un segment par rapport au précédent change donc rapidement, et ces mouvements rapides vont permettre à la chaîne de se déplacer. Lorsque les chaînes deviennent suffisamment longues, elles s'interpénètrent nécessairement puisque la densité macroscopique du matériau reste constante. Il en résulte que les déplacements d'une chaîne deviennent particulièrement gênés par la présence des chaînes voisines situées dans le volume occupé par la chaîne considérée. Cette gêne, essentiellement topologique à son origine, provient de l'impossibilité pour une chaîne de se déplacer en sectionnant une chaîne voisine. On dit alors que les chaînes sont enchevêtrées, et on désigne par le mot « enchevêtrement » ces gênes locales.

¹⁰ Cette hypothèse peut paraître très forte et semble ignorer les angles de valence, les conformations... Il n'en est rien et, moyennant une adaptation du nombre et de la longueur des segments par rapport au monomère, toute chaîne suffisamment longue peut se ramener à cette description.

Pour que les enchevêtrements apparaissent, il est nécessaire d'atteindre une certaine longueur de chaîne qui dépend des détails de la structure chimique. L'existence d'enchevêtrements induit des conséquences importantes sur le comportement rhéologique, en particulier l'apparition d'un plateau pour le module G' dans une zone de fréquences intermédiaires entre la transition vitreuse et la zone terminale proprement dite et un changement de régime dans la variation de la viscosité avec la masse molaire ($\eta \approx M \rightarrow \eta \approx M^{3,4}$).

Les enchevêtrements peuvent donc être considérés, dans une certaine zone de fréquences, comme agissant de la même façon que des points de réticulation. L'écoulement qui se produit aux temps plus longs ou aux fréquences plus basses montre le caractère temporaire de cette gêne. L'analogie avec des points de réticulation temporaires a conduit à définir une masse moyenne entre enchevêtrements au même titre qu'on peut parler d'une masse moyenne entre points de réticulation dans les réseaux de polymères. La masse entre enchevêtrements M_e se déduit du module au plateau caoutchoutique par : $M_e = \frac{4\rho RT}{5 G_N^0}$ où ρ est la masse volumique du polymère, R la constante des gaz parfaits et T la température absolue¹¹.

Un second aspect, important pour la compréhension des propriétés élastiques des polymères fondus, réside dans l'origine de leur élasticité. Considérons une chaîne de polymère isolée et cherchons, en maintenant une extrémité fixe, à étirer la chaîne pour placer l'autre extrémité à une distance r de la première. Ceci est rendu possible par le repliement important de la chaîne et implique une diminution de l'entropie de la chaîne (avec la vision statistique de l'entropie). Il en résulte l'apparition d'une force qui s'écrit :

$$f = \frac{3k_B T}{\langle R_0^2 \rangle} r$$

où k_B est la constante de Boltzmann. Cette expression montre que la chaîne se comporte comme un ressort dont la constante de raideur est proportionnelle à la température et inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne. Il en résulte que toute extension de chaîne, telle qu'on peut par exemple la rencontrer dans des écoulements, générera une force de rappel élastique.

5.2. La modélisation de la dynamique

5.2.1. Les chaînes non enchevêtrées

Un modèle simple et performant pour décrire la dynamique des chaînes non enchevêtrées est celui proposé par Rouse. Une chaîne est alors représentée par une succession de $N+1$ billes et de N ressorts, suggérant des contributions d'origine visqueuse ou élastique (Fig. 2.37). Le mouvement de la bille i est affecté

¹¹ Le préfacteur 4/5 est fréquemment omis, par analogie avec les réseaux.

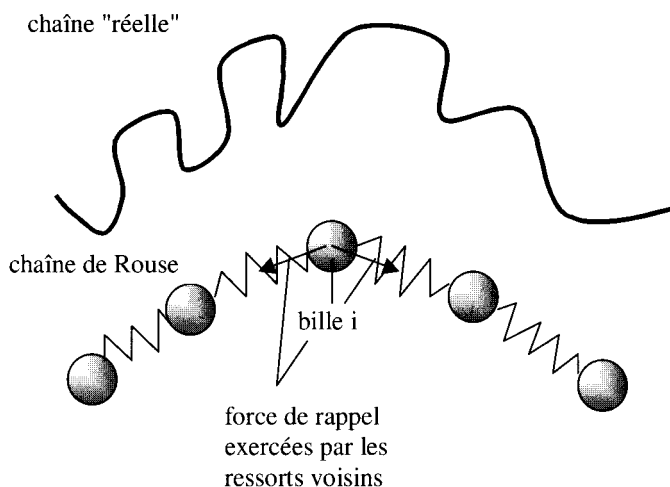


Figure 2.37 : Représentation d'une chaîne de Rouse.

par son frottement visqueux et les forces de rappel engendrées par les deux ressorts situés de part et d'autre.

Le mouvement de la chaîne se décrit par une série de N modes normaux, qui contribuent tous avec le même poids à la contrainte totale. À chaque mode est associé un temps de relaxation. Le temps de relaxation le plus long τ_1 s'écrit

$$\tau_1 = \frac{\zeta_0 n^2 b^2}{6\pi^2 k_B T} \quad \text{où } \zeta_0 \text{ désigne un coefficient de friction à l'échelle d'un monomère,}$$

n le nombre de monomères et b la longueur d'un monomère. Cette expression montre que le temps de relaxation le plus long est indépendant du nombre total de modes N .

Le mode de relaxation correspondant est associé à la diffusion du centre de gravité de la chaîne.

Les autres modes correspondent à des mouvements d'autant plus locaux et des temps d'autant plus courts que l'indice du mode est élevé (montrant une analogie avec les modes d'une corde vibrante). Des schémas sont donnés sur la figure 2.38.

Le temps de relaxation du mode p s'écrit $\tau_p = \frac{\tau_1}{p^2}$. Cette théorie fait donc apparaître une distribution de temps de relaxation. La zone terminale est atteinte pour des temps de l'ordre ou supérieurs au temps le plus long τ_1 . En deçà, les autres modes contribuent à la réponse viscoélastique et conduisent à une augmentation de G' et G'' avec la fréquence qui suit une loi en $\omega^{1/2}$.

Le comportement des polymères fondus non enchevêtrés est relativement bien décrit par cette théorie, tant que les échelles de fréquences ne font pas appel à des mouvements moléculaires locaux, caractéristiques de la transition vitreuse.

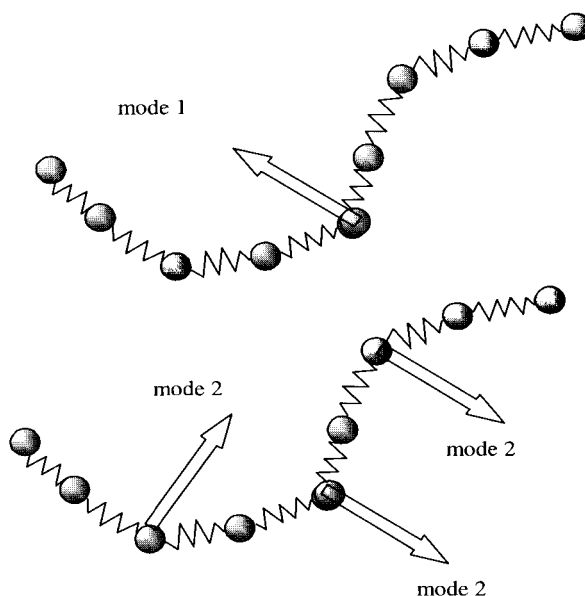


Figure 2.38 : Représentation schématique des premiers modes de Rouse.

5.2.2. Les chaînes enchevêtrées

a) Le modèle du tube

La modélisation passe nécessairement par la prise en compte des effets dus aux enchevêtrements. Considérons une chaîne d'un polymère fondu, placée au sein d'une matrice d'autres chaînes qui génèrent ainsi un certain nombre d'obstacles. Supposons, pour simplifier, que les chaînes sont fixes à l'exception de la chaîne qu'on cherche à observer (Fig. 2.39).

La présence des obstacles entrave le mouvement de la chaîne qui ne peut se déplacer que le long de son contour en serpentant au milieu des obstacles un peu comme le ferait un reptile dans un champ de maïs. La probabilité que la chaîne forme une longue boucle est très faible, compte tenu du coût entropique qui en résulterait.

Tout se passe donc comme si la chaîne se trouvait piégée à l'intérieur d'un tube fictif qui ne fait que représenter les obstacles créés par les autres chaînes. Le diamètre du tube correspond à la distance moyenne entre obstacles, donc à la distance moyenne entre enchevêtrements. Sa longueur L est proportionnelle au nombre d'enchevêtrements par chaîne, donc à la masse molaire. La relaxation de la chaîne implique le renouvellement du tube. Ceci est possible par le mouvement de reptation proposé par de Gennes.

Dans ce schéma, par fluctuations d'amplitude de plus en plus grande, la chaîne sort alternativement une extrémité puis l'autre de son tube. Lorsqu'une extrémité sort du tube, toutes les orientations sont accessibles, ce qui permet de relaxer une

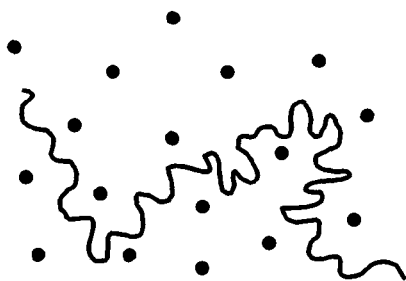


Figure 2.39 : Représentation d'une chaîne libre dans un milieu d'obstacles fixes.

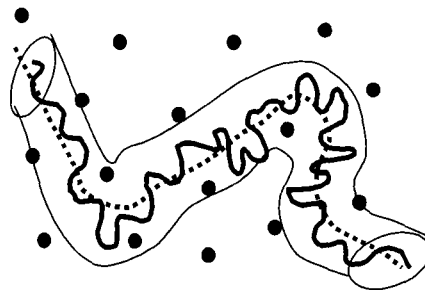


Figure 2.40 : Représentation du tube qui confine la chaîne dans son environnement et conduit à un mouvement de reptation.

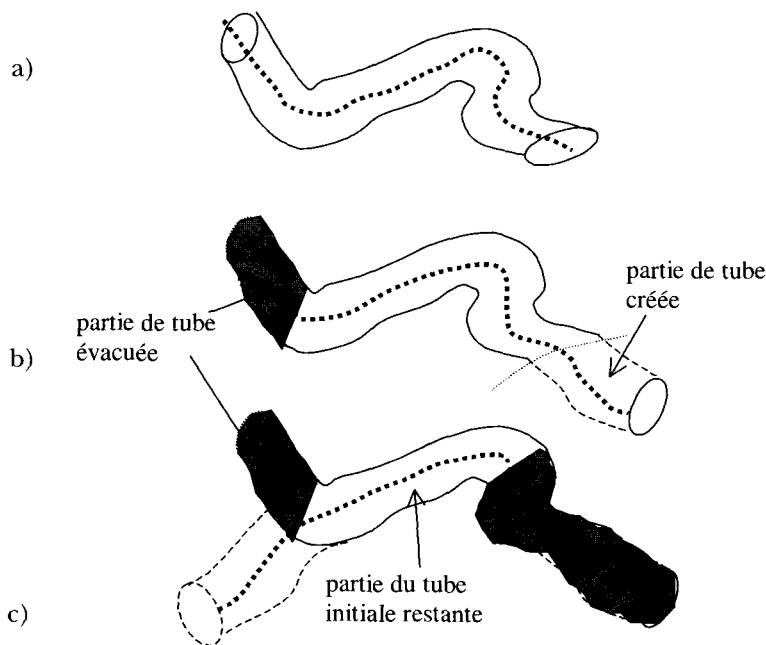


Figure 2.41 : Représentation schématique du mouvement de reptation. Entre la position initiale a) et b) la chaîne diffuse vers la droite, abandonnant une partie du tube et en créant une nouvelle. En c) la chaîne a diffusé vers la gauche, induisant les mêmes effets. On constate que seule la partie « centrale » du tube original persiste. Quand le temps augmente, cette dernière devient de plus en plus petite.

éventuelle contrainte. La contrainte est totalement relaxée lorsque l'ancien tube a été détruit de proche en proche à partir de ses extrémités.

Compte tenu du caractère diffusif de ce processus, le temps τ_C nécessaire pour que la chaîne repte sur une longueur égale à la longueur du tube s'écrit

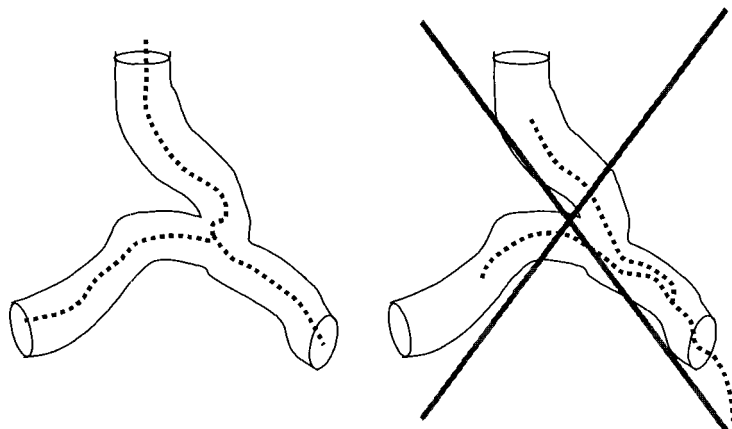


Figure 2.42 : *Impossibilité de reptation pour un polymère en étoile.*

$\tau_C = \frac{L^2}{D_{\text{tube}}}$ où L est la longueur du tube et D_{tube} le coefficient de diffusion de la chaîne dans son tube.

La friction augmentant avec la longueur, il en résulte que $D_{\text{tube}} \approx n^{-1}$. D'autre part, la longueur L du tube est proportionnelle au nombre d'enchevêtrements par chaîne, donc à n . Le temps de reptation suit donc la loi : $\tau_C \approx n^3$ et montre une proportionnalité au cube de la masse molaire.

Il en résulte une viscosité newtonienne qui suit la loi $\eta_0 \approx M^3$. Cet exposant est proche de la valeur expérimentale et cette théorie a de plus le mérite de montrer le caractère universel (pour peu que les chaînes soient enchevêtrées) de cette loi.

Des processus de relaxation additionnels ont été proposés pour prendre en compte la relaxation simultanée de toutes les chaînes ainsi que représenter des mécanismes agissant à temps plus court. Leur exposé sort des limites de ce chapitre et le lecteur intéressé est renvoyé à des ouvrages plus détaillés. Il est clair que de tels mécanismes vont jouer un rôle important dans des mélanges bimodaux de chaînes courtes et longues et pour des polymères polymoléculaires.

Nous allons maintenant donner quelques éléments permettant la compréhension de la différence entre chaînes linéaires et polymères en étoile.

Les polymères en étoile sont enchevêtrés au même titre que les linéaires. On peut donc considérer que les bras de l'étoile sont également prisonniers de tube fictifs. La reptation est par contre impossible pour ces systèmes. L'argument est de nature entropique, puisque la reptation nécessiterait à deux bras (pour une étoile à trois bras) d'emprunter le tube du troisième bras (Fig. 2.42). La relaxation se fait par un tout autre mécanisme. Il correspond à des fluctuations de l'extrémité des bras (Fig. 2.43). Plus le temps est long, plus celles-ci sont importantes. La relaxation complète a lieu lorsque l'extrémité d'un bras est parvenue, au cours de ses fluctuations, à atteindre le voisinage du point de ramification, ce qui permet le renouvellement complet du tube lié au bras de l'étoile. On conçoit que ce

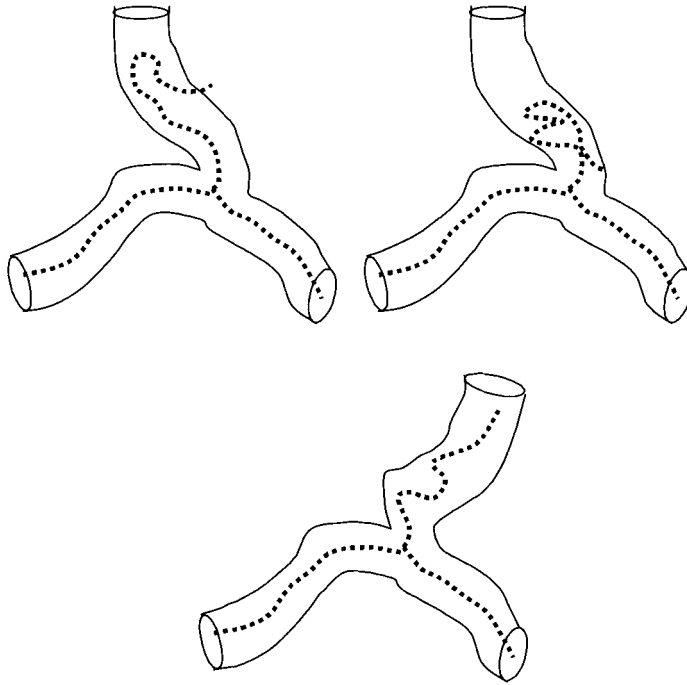


Figure 2.43 : Relaxation d'un bras de l'étoile. L'extrémité, par des fluctuations croissantes, revient au centre et s'évade, créant un nouveau tube.

mécanisme devienne de plus en plus difficile (donc possède un temps de plus en plus long) lorsque la longueur du bras augmente. Il en résulte une viscosité augmentée par rapport à celle d'un linéaire de même masse, dès lors que les bras sont fortement enchevêtrés.

b) Du linéaire au non linéaire : le modèle de Doi-Edwards

Pour clore ces aspects théoriques, nous allons décrire l'extension du modèle de reptation au domaine non linéaire connue sous le nom du modèle de Doi-Edwards.

Ce modèle considère une chaîne enchevêtrée, mais utilise une représentation différente de celle du tube pour les enchevêtrements. Ces derniers sont schématisés par une succession d'anneaux à l'intérieur desquels la chaîne est libre se mouvoir à temps long. Par contre, à temps très court, les anneaux bloquent la circulation de la chaîne. Soumettons ce système à un échelon très rapide de déformation et observons la relaxation de la chaîne (Fig. 2.44). Lors de la déformation, des parties de chaînes vont se trouver étirées, d'autres au contraire comprimées. Néanmoins, en moyenne, la chaîne est étirée. Sa densité curviligne de monomères est donc inférieure à sa valeur d'équilibre. Son retour à l'équilibre pilote les premières étapes de relaxation.

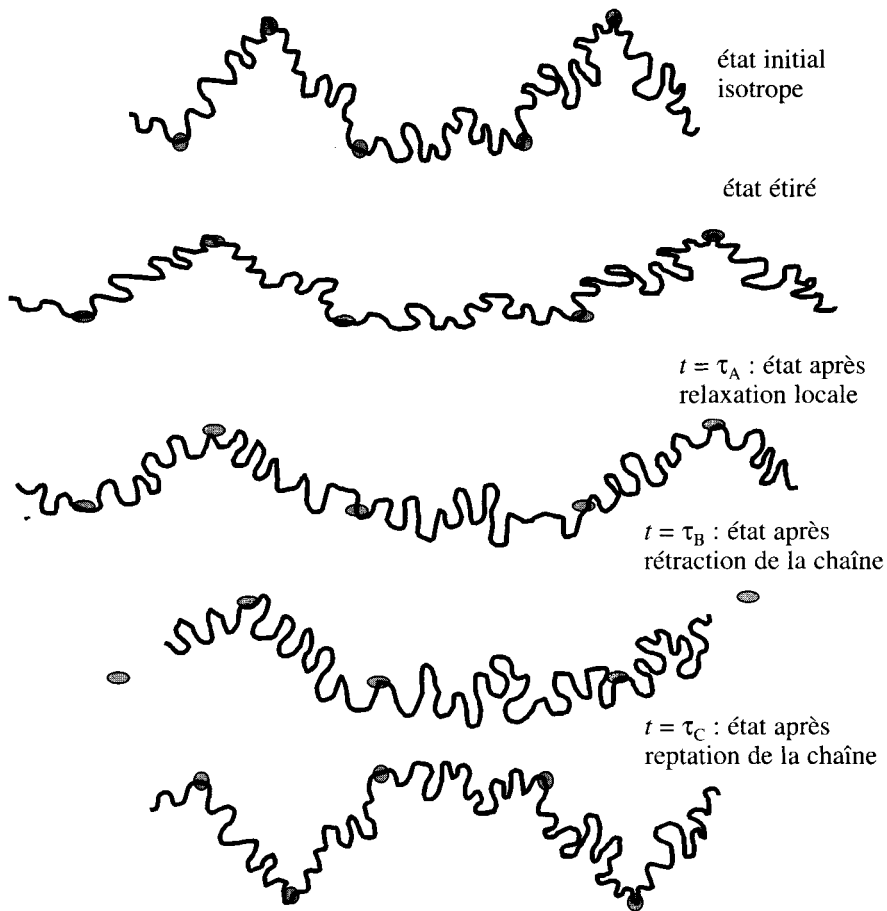


Figure 2.44 : Représentation schématique de la relaxation d'une chaîne étirée selon le modèle de Doi-Edwards.

- Dans une première étape, les anneaux (bloqués pendant la déformation) demeurent bloqués et la relaxation ne peut s'effectuer que sur des distances inférieures ou égales à la distance moyenne entre anneaux. Ce processus local est caractérisé par un temps τ_A qui est indépendant de la longueur totale de la chaîne.
- Dans une seconde étape, les anneaux s'ouvrent permettant la diffusion des monomères de part et d'autre. La chaîne étirée va alors se rétracter de façon à diminuer sa longueur curviligne pour recouvrer sa densité curviligne de monomères d'équilibre. Ce mouvement de rétraction diffuse progressivement vers le centre en ayant pris naissance aux extrémités. Des anneaux situés au voisinage des extrémités vont donc être libérés. L'amplitude du processus

sera d'autant plus grande que la chaîne aura été déformée. Le temps τ_B caractéristique de cette étape augmente proportionnellement au carré de la masse molaire.

- À l'issue de ce processus, la chaîne possède sa longueur d'équilibre mais passe par un chemin déformé. Elle doit donc renouveler sa configuration. Ceci se produit par reptation avec un temps τ_C qui varie comme le cube de la masse, donc qui est significativement plus grand que τ_B .

Le comportement non linéaire est caractérisé par cette étape B de rétraction. L'étape A est présente également dans le régime linéaire et correspond à la fin de la transition vitreuse. Sur le spectre des modules G' et G'' en fonction de la fréquence, le temps τ_B se situe dans le plateau caoutchoutique et on note l'absence de signature du processus de rétraction (chute de module G' , maximum local de G'') dans le régime linéaire. Le temps τ_C est situé au début de la zone d'écoulement et est pratiquement égal à τ_W . Les développements théoriques fournissent des expressions de la relaxation de module associée à chaque étape de ce modèle. Un accord tout à fait raisonnable avec l'expérience est obtenu.

Nous avons mentionné que la viscosité en régime stationnaire diminue avec le taux de cisaillement. Le modèle de Doi-Edwards permet d'appréhender la raison de ce phénomène fortement non linéaire. En effet, l'état de déformation de la chaîne à l'état stationnaire résulte de la compétition entre la déformation générée par le cisaillement et la relaxation de la molécule vers son état isotrope. Pour des taux de cisaillement tels que $\dot{\gamma}\tau_C < 1$, on peut penser que la chaîne ne sera pratiquement pas déformée. Il en résulte un comportement newtonien. Par contre, quand $\dot{\gamma}\tau_C > 1$, l'écoulement est plus rapide que la reptation, ce qui contribue à une orientation significative de la chaîne. Elle tend donc à se rétracter, et ce d'autant plus qu'elle est déformée. Ceci contribue à un désenchevêtrement partiel de la chaîne qui va dans le sens d'une diminution de la viscosité par rapport au régime newtonien.

Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre une vue moléculaire du comportement rhéologique des polymères fondus, en nous limitant au cas des homopolymères ou apparentés. Nous avons montré l'universalité des comportements vis-à-vis de la structure chimique qui s'explique simplement par le fait que ce sont les propriétés dynamiques des systèmes de longues chaînes enchevêtrées qui pilotent le comportement rhéologique. Nous avons cependant montré que la rhéologie était particulièrement sensible aux paramètres comme la largeur de la distribution des masses et à la présence de ramifications. Cette sensibilité en fait un outil en plein développement pour la caractérisation de la distribution des masses molaires, particulièrement utile lorsque les polymères sont insolubles dans les solvants usuels.

Nous avons également montré qu'une des motivations de l'étude de la rhéologie des polymères est l'application à la mise en forme de ce type de

matériaux. Elle implique, en plus des points abordés dans ce chapitre, la mise en place de lois de comportement en régime non linéaire, aussi bien en cisaillement qu'en élongation. À ce titre, les méthodes optiques sont les seules qui permettent la connaissance des contraintes tangentielles et normales dans des situations d'écoulement complexes. Leur utilisation est précieuse pour tester la validité des lois de comportements qui pourront ensuite être mises en œuvre lors de la prédiction des comportements de la matière dans les outils de transformation.

Remerciements

Nous remercions la Manufacture Française des Pneumatiques Michelin pour la fourniture de la série d'échantillons d'élastomères dont certaines propriétés sont décrites dans ce chapitre.

Références

- Agassant J.-F., Avenas P., Sergent J.-P., Vergnes B., Vincent M., 1996. *La mise en forme des matières plastiques*, Technique et Documentation.
- de Gennes P.-G., 1979. *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press.
- Doi M., Edwards S.F., 1986. *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press,
- Fuller G.G., 1995. *Optical Rheometry of Complex Fluids*, Oxford University Press.
- Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires*, Série éditée par le Groupe Français des Polymères.
- Oudet C., 1994, *Polymères, Structure et Propriétés, Introduction*, Masson.

Du plasma aux globules sanguins

J. Dufaux¹, P. Flaud¹, D. Quemada¹ et G. Guiffant¹

La circulation du sang dans les vaisseaux est étroitement dépendante de ses propriétés rhéologiques, qui jouent par conséquent un rôle essentiel dans le contrôle de l'approvisionnement en nutriments des tissus et de l'évacuation des déchets. Ce chapitre se propose de montrer comment l'hémorhéologie explique des phénomènes physiologiques parfois relativement complexes, en utilisant un modèle descriptif différent selon la taille des vaisseaux. Bien qu'il soit possible en première approximation de décrire le sang comme un fluide pur aux propriétés newtoniennes dans la circulation systémique, il est nécessaire de le considérer comme une suspension de globules déformables dans la microcirculation.

Introduction

Comme l'atteste la richesse des traditions, orales et écrites, on a perçu très tôt l'existence d'une relation entre l'état de santé du corps humain et la qualité de l'écoulement du sang.

Diverses opinions sont aujourd'hui avancées dans ce domaine, parfois contrastées ou divergentes, ainsi dans la vie quotidienne chacun est à même de constater et d'interpréter ces relations.

Lorsqu'on a « mal à la tête », par exemple, ou plus simplement « la tête lourde », ne ressent-on pas directement les effets de l'augmentation de la viscosité sanguine qui, en s'opposant à l'écoulement du sang, provoque des réactions de l'organisme ? Ce dernier tend en effet à rétablir le débit sanguin par différents mécanismes du type de ceux qui accompagnent la demande d'un effort, après une course :

- par une augmentation de la pression sanguine et/ou de la pulsation cardiaque,

¹ Laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physicochimique, CNRS-ESA 7057, Université Paris 7 Denis Diderot, 2 place Jussieu, 75221 Paris Cedex 05.

- par une augmentation du diamètre des vaisseaux (vasodilatation) ou l'ouverture de microvaisseaux inactifs.

On affirme aussi que dans le cas d'un individu qualifié de « bon vivant », dont le sang est trop chargé en éléments gras, un apaisement (provisoire) de ces symptômes serait obtenu par absorption d'une boisson alcoolisée (le fameux « trou normand ») ; la dissolution rapide de ces éléments par l'alcool qui diffuse dans le sang assurerait une baisse de la viscosité. Quelle que soit la réalité de ces assertions, d'autres mécanismes mettent en jeu la viscosité sanguine de façon peut être plus réaliste. Ainsi, dans le passé, une autre manière immortalisée par Molière de « soigner » un patient (notamment ceux atteints de la goutte) consistait à pratiquer une saignée, ce qui entraînait effectivement une baisse de viscosité, le volume sanguin prélevé étant rapidement remplacé par du fluide interstitiel venant des tissus environnant les vaisseaux. L'« hémodilution », manière moderne d'abaisser la viscosité, consiste à injecter au patient une solution macromoléculaire bien définie. Utilisée actuellement dans le cas d'importantes pertes de sang, ou des états de choc, elle pourrait être envisagée dans le traitement de diverses pathologies, étant une version beaucoup moins sauvage que la saignée et bien mieux tolérée par l'organisme.

Ces quelques exemples suffiront à montrer pourquoi les écoulements sanguins ont été très tôt reconnus comme d'importance capitale en physiopathologie : le sang a été longtemps (et est encore) considéré comme le « fluide vital », l'arrêt du cœur était considéré comme le signe légal de la mort. En effet, la fonction première de la circulation sanguine est d'assurer le transport, d'une part, de l'oxygène et des matières nécessaires au métabolisme tissulaire et, d'autre part, du gaz carbonique et des déchets vers les organes chargés de leur élimination. On sait d'autre part que, dans les pays industrialisés, les maladies cardiovasculaires sont devenues une des premières causes de mortalité.

Le travail du cœur est directement associé à la résistance de l'écoulement, laquelle dépend non seulement des caractéristiques des vaisseaux (propriétés géométriques et topologiques, sous la dépendance des mécanismes contrôlant le diamètre des vaisseaux, la vasorégulation) et des propriétés mécaniques de leurs parois, (essentiellement leur comportement viscoélastique), mais aussi des caractéristiques physico-chimiques du fluide (propriétés rhéologiques du sang et du plasma : viscosité, thixotropie, viscoélasticité, concentration du plasma en macromolécules, etc.).

C'est à l'analyse de ces propriétés rhéologiques que le présent chapitre est consacré. Après avoir rappelé comment elles ont été obtenues historiquement (§ 1.1), les grandeurs permettant de caractériser la suspension sanguine (§ 1.2), les propriétés rhéologiques du sang (§ 1.3), ainsi que les caractéristiques générales de chacun des trois niveaux de la circulation (artérielle, microcirculatoire et veineuse) seront passées en revue (§ 2) en soulignant à chaque étape le rôle déterminant des facteurs rhéologiques. Enfin, on conclura en montrant que l'utilisation de modèles rhéologiques peut permettre des interprétations

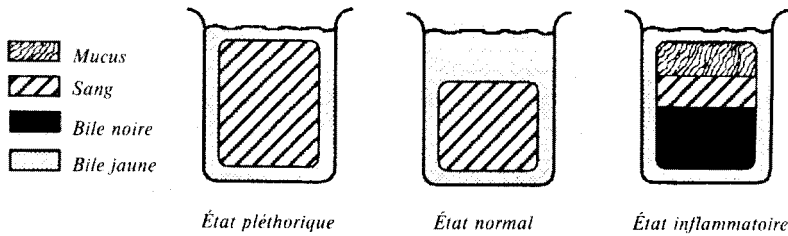


Figure 3.1 : Les quatre « humeurs hippocratiques » que l'on observait en laissant coaguler du sang à l'air libre étaient censées expliquer l'état d'un individu selon leur proportion relative.

quantitatives du comportement hydrodynamique du sang, et conduire à la possibilité d'applications cliniques.

1. Hémorhéologie

1.1. Historique

1.1.1. Le sang est un fluide complexe : les humeurs hippocratiques

C'est en Grèce que les premiers écrits sur le sang parurent, il y a plus de 2000 ans. Les idées et les concepts qui y prirent corps dominèrent notre monde jusqu'au début du XVII^e siècle. A la suite d'Hippocrate s'établit le lien supposé entre l'état de santé d'un patient et le bon équilibre entre les quatre fluides qui apparaissent lorsqu'on laisse coaguler du sang à l'air libre : les *humeurs hippocratiques* (Fig. 3.1), qui sont au nombre de quatre :

- la *bile noire*, constituée des globules rouges désoxygénés ;
- la *bile jaune*, formée du sérum ;
- le *sang*, constitué des globules rouges oxygénés ;
- le *mucus* (appelé aussi *phlegma*, ou *crusta inflammatoria* ou *couenne*), formé d'un mélange de fibrine, de plaquettes et de globules blancs.

Cette théorie des humeurs était supposée expliquer le comportement des individus selon la qualité de leur sang. Le tempérament (la *complexion*) du patient était ainsi qualifié de *mélancolique*, de *cholérique*, de *sanguin* (ou *pléthorique*), ou de *flegmatique*, suivant la proportion relative des quatre humeurs. Il en a évidemment résulté la pratique de la saignée qui, à l'image de ce qui était constaté lors du rejet spontané de fluides « nocifs » (pus, bile, mucus, vomis...), permettait d'éliminer tout ou partie des substances malfaisantes contenues dans le sang, assurant ainsi le retour à l'équilibre entre les quatre humeurs et donc à un bon état de santé.

1.1.2. *L'apport de William Harvey : le sang circule en circuit fermé*

Depuis l'école d'anatomie d'Alexandrie (300 av. J.-C.) et pendant près de dix-huit siècles (*i.e.* jusqu'à la Renaissance), on admettait que le sang coule en circuit ouvert du foie vers le cœur et les organes périphériques, selon un mouvement d'aller et retour comparable à celui des marées.

C'est un médecin anglais, William Harvey (1578-1657), qui mit fin à cette croyance en effectuant des mesures sur l'homme. Avec un volume de 60 cm^3 pour la plus grande des cavités cardiaques, 1 000 battements cardiaques par demi-heure, 15 cm^3 de sang éjecté dans l'aorte à chaque battement, il calcula que, pour une circulation de type « marée », le cœur devait fournir 15 litres de sang par demi-heure, c'est-à-dire trois fois plus que la quantité totale de sang d'un homme adulte. Harvey en conclut que le sang devait circuler en circuit fermé des artères vers les veines en passant par des pores invisibles à l'œil, sous l'action mécanique du cœur. Cette théorie, rendue publique en 1628 dans un ouvrage intitulé : *Sur les mouvements du cœur et du sang*, ne fut confirmée qu'en 1661, quatre ans après la mort d'Harvey, par Malpighi (1628-1694) qui prouva l'existence de la jonction entre les artères et les veines. En observant à l'aide d'un microscope, instrument nouvellement inventé, les poumons d'une grenouille, il découvrit l'existence du réseau capillaire, par lequel le sang passe des artères aux veines.

1.1.3. *La découverte du globule rouge*

Pendant les trois siècles suivants, les chercheurs vont accumuler un nombre considérable d'informations sur le sang et sur ses écoulements, bien que leur démarche scientifique apparaisse souvent hésitante et marquée par de longs entractes. Cela est sans doute dû à ce qu'en physiologie, ce qui marque bien la différence avec d'autres disciplines comme la mécanique ou la physique, il est impossible, lors d'expériences *in vivo*, de contrôler des grandeurs fondamentales comme la pression ou le débit, sans que des mécanismes de régulation, qui échappent au contrôle de l'expérimentateur, se mettent en marche.

C'est à Van Leeuwenhoek (1632-1723) qu'on doit la première description du contenu d'une goutte de sang : un condensé de petites particules nageant dans un fluide semblable à de l'eau. Il estima leur diamètre à environ 8 micromètres (μm). En les observant dans les capillaires de la queue du têtard, il mesura leur vitesse de circulation. Il utilisait les dimensions d'un grain de sable comme unité de longueur et le temps mis à prononcer un mot hollandais de quatre syllabes comme unité de temps. Son microscope, qui avait un grossissement de 300 environ, ne possédait qu'une seule lentille, ce qui nécessitait un effort considérable d'accommodation du cristallin de l'observateur. Van Leeuwenhoek fut longtemps le seul à être capable d'utiliser un tel appareil.

Par comparaison avec les gouttelettes que l'on observe dans le lait, on donna aux particules du sang le nom de globule. On pensait d'ailleurs à l'époque que le lait se transformait directement en sang dans l'organisme. On n'hésita donc pas à transfuser du lait à un animal saigné. Avec le succès que l'on imagine !

Pour parvenir à la description actuelle du globule rouge – forme discoïde, absence de noyau, existence d'une membrane –, il faudra près de trois siècles. Trois séries de travaux importants y contribuèrent de façon décisive :

- la mise au point du microscope composé d'un objectif et d'un oculaire sans aberrations chromatiques et sphériques, muni d'une crémaillère ;
- la conservation du sang. Malpighi, pour empêcher la coagulation du sang utilisé dans ses expériences, devait le battre avec un bâton pour en extraire les fibres (le mucus c'est-à-dire la fibrine). Ce n'est qu'en 1775 que Hewson abandonna cette « recette de cuisine » pour une solution de sel à 10 % dans l'eau. Cette préparation, utilisée jusqu'en 1909, fut ensuite remplacée par le citrate de sodium puis, en 1918, par l'héparine ;
- le choix d'un fluide suspendant pour diluer le sang afin d'individualiser les globules. Le meilleur fluide fut longtemps le sérum du sang utilisé. À la fin du XVIII^e siècle, on savait que, si l'on ajoutait de l'eau au sang, les globules devenaient sphériques puis disparaissaient en se « dissolvant » dans le liquide suspendant. Il fallut pourtant attendre Liebig en 1844 pour que les observations de Hewson soient reprises et interprétées en utilisant la notion de pression osmotique.

En expérimentant sur le chien, dès 1670, on avait observé que le sang sombre devient rouge vif en passant par les poumons de l'animal. Lavoisier (1777) comprit que les globules rouges y fixent l'oxygène de l'air, et Lagrange proposa que ce gaz servait à « brûler » les aliments dans les tissus. La chaleur dégagée était considérée comme un élément entrant dans la composition du sang. Cependant, si le rôle de transporteur était enfin attribué au globule rouge, des questions fondamentales restaient posées : quelles grandeurs caractéristiques fallait-il prendre en compte pour décrire ce transport ?

1.2. Composition et propriétés physico-chimiques du sang

Le sang est une suspension très concentrée (environ 45 % en volume) d'éléments cellulaires (globules rouges et blancs, plaquettes...). Cette concentration volumique peut cependant varier notablement (de 30 % à 75 % dans des situations pathologiques). Le liquide suspendant est du plasma, solution aqueuse d'électrolytes et de substances organiques composées en grande partie de protéines. Les proportions relatives des éléments figurés et des concentrations des constituants plasmatiques sont données sur le tableau 3.1.

Le pourcentage très élevé des globules rouges (GR) conduit à négliger, du point de vue de la mécanique des fluides, la présence des globules blancs (GB) et des plaquettes, excepté pour les écoulements dans des vaisseaux dont le diamètre est du même ordre de grandeur que celui du GB, ainsi que pour des situations pathologiques où la concentration en GB est anormalement élevée.

Tableau 3.1 : Les principaux constituants du sang.

<i>Éléments figurés</i> $5 \cdot 10^6 \text{ particules / mm}^3$	Proportions relatives
Globules blancs	1
Plaquettes	30
Globules rouges	600
<i>Plasma</i>	
Eau	0,91
Éléments inorganiques	0,01
Protéines	0,07
Autres éléments organiques	0,01

L'hématocrite H , fonction du volume occupé par les GR, est mesuré par des expériences de centrifugation. Notons que H ne donne qu'une valeur approchée de la concentration volumique vraie du sang normal.

Les dimensions du GR (discoïde biconcave, dont le diamètre et l'épaisseur sont d'environ 8 et 2,4 μm , respectivement) dépassent la taille critique associée au mouvement brownien et, en conséquence, on observe au repos une sédimentation des GR. Cette vitesse de sédimentation est utilisée en routine clinique (où on l'appelle VS) comme marqueur biologique global dont l'élévation est le témoin d'une situation inflammatoire (pour le rhéologue, cette élévation, comme on va le voir ci-dessous, est interprétée comme étant due à une augmentation du niveau d'agrégation des GR au-dessus de sa valeur normale). Ces effets de sédimentation deviennent cependant négligeables dès que la suspension est mise en mouvement, si la vitesse est suffisante.

Le *plasma* se comporte comme un fluide newtonien (dont la viscosité varie environ de 1,2 à 1,6 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, restant ainsi voisine de celle de l'eau qui est de 1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ à température ambiante), tout au moins tant que les protéines plasmatiques n'ont pas été dénaturées sous l'action d'agents extérieurs (chaleur, air...). Ces protéines sont de quatre types : d'une part l'albumine et les globulines qui représentent la quasi-totalité des protéines et qui, par leur action sur l'équilibre osmotique, contrôlent les échanges entre le sang et les tissus, et d'autre part les lipoprotéines et le *fibrinogène*. Le rôle très important de ce dernier dans la coagulation sanguine (il permet en effet la formation du réseau de fibrine, véritable squelette du caillot) a masqué jusqu'à une époque récente un autre rôle au moins aussi essentiel : le fibrinogène ainsi que les β -globulines (mais dans une moindre part), sont responsables de la formation des *rouleaux de GR* (Fig. 3.2). Contrairement à la coagulation, irréversible, il s'agit ici d'un phénomène parfaitement *réversible*.

Au contact de l'air ou en présence de surfaces extracorporelles, le sang total réagit fortement. *In vitro*, un *caillot* se forme, structure complexe où s'imbriquent GR et filaments de *fibrine*, produits par polymérisation du fibrinogène. On assiste ensuite à une lente contraction du caillot, avec expulsion de sérum, *i.e.* du plasma

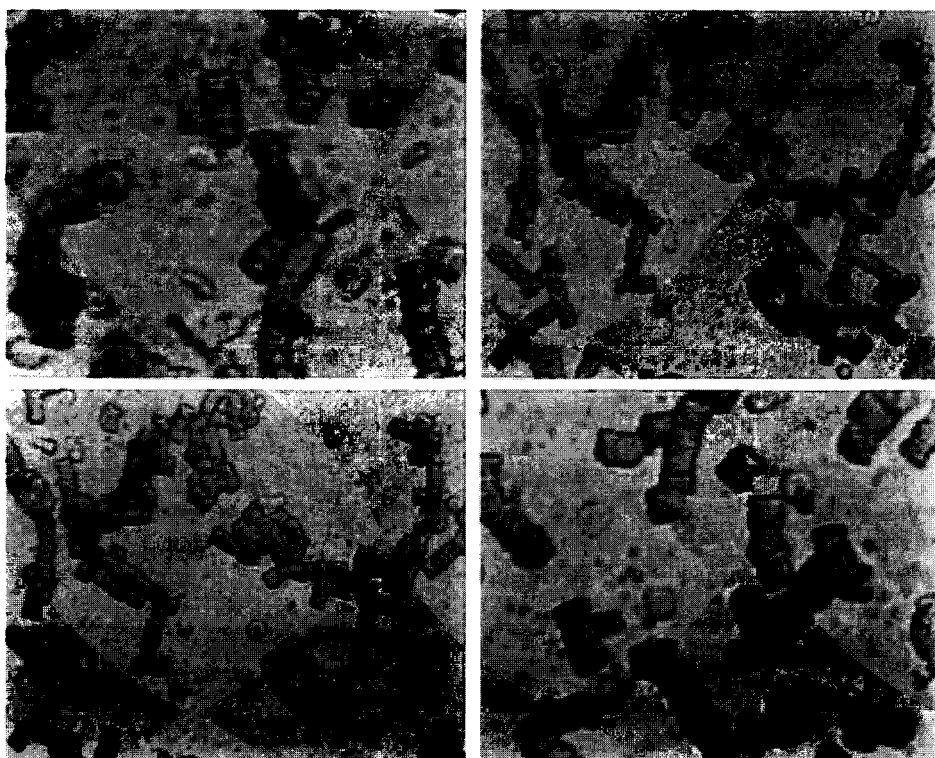


Figure 3.2 : Formation de rouleaux de globules rouges au repos. Les rouleaux sont constitués d'empilements de GR, et ces rouleaux sont susceptibles de former des structures tridimensionnelles.

privé de son fibrinogène, constituant la trame du caillot, et de ses β -globulines. *In vivo*, au contraire, la coagulation est gouvernée par l'activation des *plaquettes* qui engendre de manière quasi irréversible soit la formation d'un thrombus circulant, soit celle d'un amas au niveau de la surface lésée du vaisseau. Dans le premier cas le petit caillot formé, emporté par la circulation, peut complètement boucher un petit vaisseau et provoquer l'arrêt de la microcirculation dans tout un territoire comme dans le cas de l'infarctus du myocarde. Dans le second cas l'amas formé peut être à l'origine d'un caillot susceptible de se détacher et de créer des perturbations dans l'écoulement.

1.3. Propriétés rhéologiques du sang et des suspensions de GR : l'hémorhéologie

Avant d'analyser les caractéristiques d'un écoulement d'un fluide, il est indispensable de connaître les propriétés rhéologiques de ce fluide qui, ici, seront limitées à la viscosité sous cisaillement. Comme pour toute dispersion de petites

particules dans un fluide, cette viscosité est, sous des conditions normales d'écoulement données, égale à la viscosité du fluide suspendant (le plasma), η_p multipliée par une certaine fonction F de la fraction volumique H des particules. La viscosité du sang peut donc s'écrire :

$$\eta = \eta_p \cdot F(H)$$

où F n'est autre que la viscosité relative η_R .

Notons que l'essentiel de la variation en température T de la viscosité sanguine est contenu dans celle de la viscosité du plasma, puisque la viscosité relative mesurée à 20 °C est pratiquement égale à celle qui est mesurée à 37 °C, bien que, dans ce cas, les viscosités plasmatiques soient dans le rapport 1,5.

1.3.1. Propriétés en régime d'écoulement stationnaire

En régime stationnaire, la viscosité relative η_R du sang (additionné d'un anticoagulant) telle qu'on la mesure dans un viscosimètre (Couette ou capillaire), est trouvée non seulement fonction de l'hématocrite moyen H , mais aussi de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$. On écrira donc :

$$\eta_R = \eta_R(H, \dot{\gamma}).$$

Il y a une trentaine d'années, une expérience fondamentale effectuée par Shu Chien et ses collaborateurs (1970, 1972) a montré ces variations de la viscosité en fonction de $\dot{\gamma}$ à H fixé. Mais le résultat le plus important a été de dégager, en opérant sur trois types de suspensions de GR suspendus dans des milieux différents, les rôles respectifs de l'agrégation des GR, d'une part, et de leur déformabilité, d'autre part. Les variations de la viscosité sont montrées sur la figure 3.3 qui donne la viscosité relative de ces trois suspensions constituées de :

- GR normaux suspendus dans du plasma, où les β -globulines et surtout le fibrinogène permettent l'agrégation réversible des GR, ce qui provoque la formation de rouleaux de GR ;
- GR normaux suspendus dans une solution saline (liquide de Ringer) additionnée d'albumine où, par suite, l'agrégation des GR ne peut pas avoir lieu ;
- GR suspendus dans la même solution Ringer-albumine mais après avoir été durcis par addition de glutaraldéhyde (laquelle rigidifie le squelette supportant la membrane des GR).

Ces trois suspensions ont le même hématocrite $H = 45$ et les fluides suspendants ont même viscosité ($\eta = 1,2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). La comparaison des variations de viscosité met en évidence les deux processus fondamentaux évoqués plus haut :

- d'une part, les effets de la *déformation* des GR (et de l'*orientation* qui en résulte) que manifestent, à fort $\dot{\gamma}$, les deux premières suspensions (qui ont les mêmes

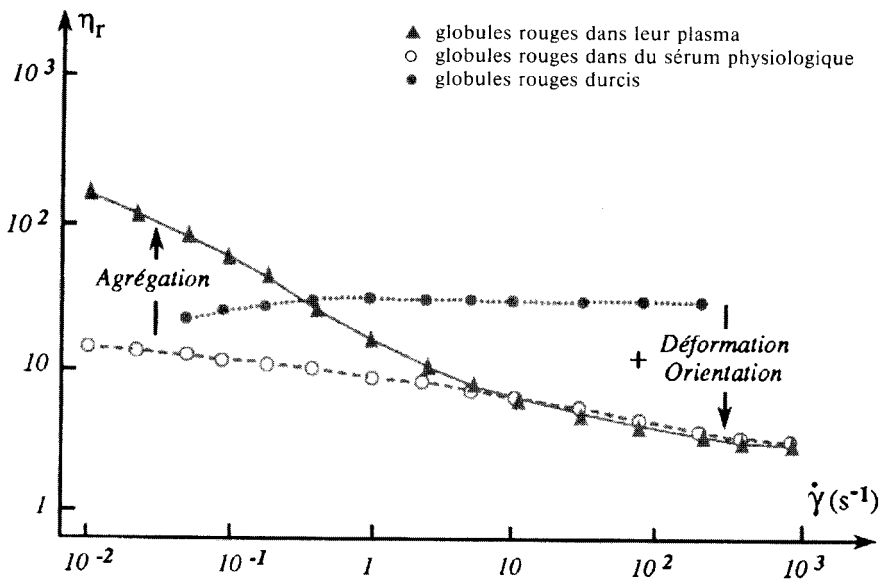


Figure 3.3 : Le comportement rhéologique de la suspension sanguine dépend fortement de la capacité d'agrégation des globules rouges et de leur déformabilité. La suspension de globules rouges durcis est quasi newtonienne. Le caractère non newtonien est plus prononcé pour des globules rouges normaux suspendus dans un milieu qui empêche l'agrégation, et encore plus prononcé en présence d'agrégation.

viscosités, les GR y étant identiquement dispersés), mais que ne montre évidemment pas la troisième (avec une viscosité bien supérieure) ;

- d'autre part, les effets d'agrégation des GR (qui entraînent une forte augmentation de η à faible $\dot{\gamma}$) que seule présente la première suspension.

Ces résultats confirment l'existence d'un « état structural » du sang dépendant de l'écoulement et son influence sur sa viscosité. De plus, et cela est intéressant pour l'élaboration de modèles simples, cet état pourra être globalement caractérisé par les degrés d'agrégation et de déformation des GR.

Pour approfondir l'interprétation des variations $\eta(\dot{\gamma})$ il serait nécessaire d'analyser plus finement les différents facteurs contrôlant la déformation (et/ou la déformabilité) ainsi que l'agrégation (et/ou l'agrégabilité) des GR. Nous nous limiterons ici à en dresser une liste succincte, renvoyant pour une étude plus exhaustive aux articles de revue de D. Quemada (1976, 1980 et littérature citée).

a) Les facteurs contrôlant le degré de déformation des GR

La viscosité plasmatique ainsi que la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$, par l'intermédiaire de la contrainte exercée par le fluide suspendant sur le GR, provoquent la déformation

et, par suite, l'alignement de ce dernier, avec une particularité, le mouvement de rotation de sa membrane du type chaîne de tank (« *tank-treading like motion* », Fischer et Schmid-Schönbein, 1977), mis en évidence en collant des minuscules particules sur cette membrane.

Les autres facteurs sont :

- l'*hématocrite* H , qui provoque l'alignement et l'entassement des GR,
- le *pH* du *plasma*,
- la *pression osmotique*,
- la *déformabilité intrinsèque* du GR, fonction de l'élasticité de sa membrane, de la viscosité du fluide interne, de l'état physico-chimique du fluide interne, de l'état métabolique du GR, de la présence de corps inclus (comme dans le cas de la malaria).

b) Les facteurs contrôlant l'agrégation des GR

Le *cisaillement apparent* $\dot{\gamma}$ produit deux effets contraires :

- la *formation d'agrégats*, par « collision » de deux particules qui, localisées sur deux couches adjacentes du fluide (donc de vitesse légèrement différentes), sont en mouvement relatif et, après que la plus rapide d'entre elles a rattrapé l'autre, restent en contact pendant une durée finie, permettant l'agrégation ;
- la *rupture des agrégats* sous l'action des forces hydrodynamiques dues au fluide suspendant.

Il en résulte, à $\dot{\gamma}$ donné, un *équilibre dynamique* entre association et dissociation réversibles des rouleaux, avec un nombre moyen de GR par rouleau bien déterminé, fonction de la valeur de $\dot{\gamma}$. Si $\dot{\gamma}$ augmente à partir de zéro, le réseau tridimensionnel de rouleaux (analogue à un gel) se dissocie en rouleaux individuels dont la taille décroît au fur et à mesure que $\dot{\gamma}$ croît, conduisant au caractère rhéofluidifiant du sang.

Les *caractéristiques physico-chimiques du plasma* jouent un rôle fondamental, à travers, notamment, les *concentrations ioniques et macromoléculaires*, notamment sur :

- la *formation des rouleaux* à faible $\dot{\gamma}$, due à la présence de longues macromolécules (fibrinogène et β -globulines) ;
- le *degré d'agrégation*, qui dépend de la masse moléculaire M (fonction de la longueur de la macromolécule considérée) et de la force ionique : il résulte de la compétition entre l'attraction due au pontage macromoléculaire et la répulsion due aux forces électrostatiques. En modifiant l'équilibre entre ces deux forces, diverses substances agissent comme produits agrégeants ou désagrégeants. C'est le cas de l'aspirine qui provoque une baisse de viscosité résultant de la désagrégation des GR (Healy, 1973 ; Fig. 3.4) ;

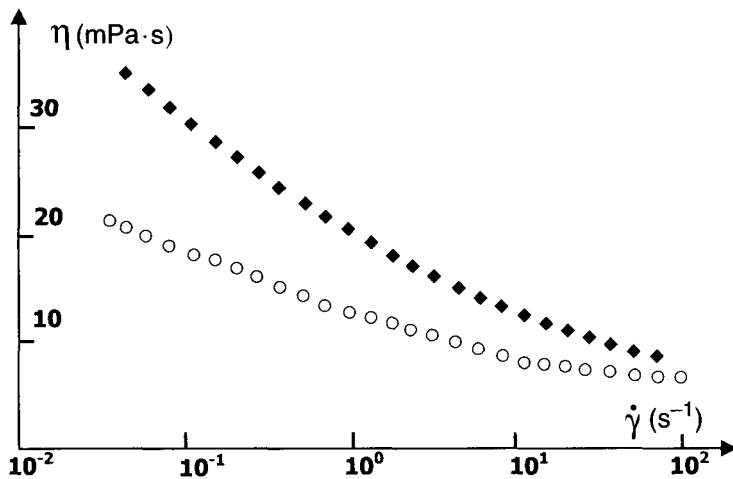


Figure 3.4 : Rôle de l'aspirine (ronds blancs) sur le comportement rhéologique d'une suspension sanguine. On a représenté en losanges noirs le comportement de la suspension sanguine normale.

- le *pontage macromoléculaire*. Cet effet est montré par l'observation des rouleaux qui, en présence de Dextranes de différentes masses moléculaires M (Fig. 3.5), présentent une distance inter-globulaire quasi constante, mais dépendant de la longueur de la chaîne, laquelle voit ses extrémités adsorbées sur les surfaces cellulaires adjacentes. Une autre observation vient à l'appui de cette thèse, la dépendance du degré d'agrégation avec M : à M faible ($M = 25\,000$), les forces électrostatiques sont suffisantes pour empêcher l'agrégation, mais ce n'est plus le cas pour des M plus élevées ; enfin cet effet est confirmé par l'existence d'une transition dans l'isotherme d'adsorption du Dextrane. D'autres causes (déplétion) ont également été invoquées pour rendre compte de ces phénomènes d'agrégation.

L'hématocrite influe sur le degré d'agrégation à travers la fréquence f des collisions (Fig. 3.6) :

- à H faible, f est petite et l'agrégation est pratiquement inexistante : pour $H \cong 20$, le sang a un comportement newtonien ;
- à H très élevé, f est très grande, au contraire, et empêche la formation des rouleaux : le comportement de la suspension ressemble alors de plus en plus (au fur et à mesure que H croît) à celui d'une suspension où il n'y a pas d'agrégation.

Cela conduit à penser que l'effet rhéologique de l'agrégation est maximal dans le domaine des hématocrites physiologiques.

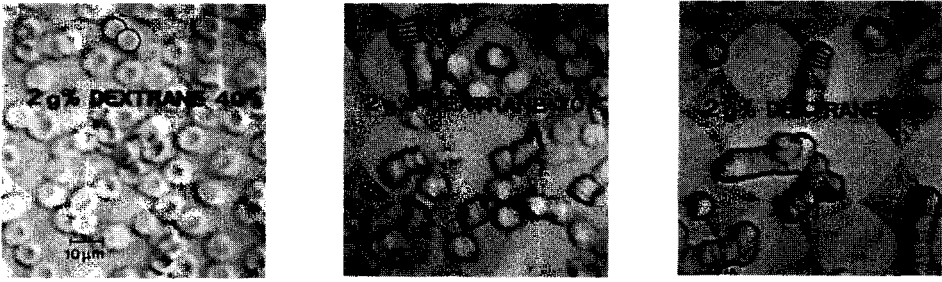


Figure 3.5 : La présence de Dextrans va entraîner une agrégation fonction de la masse moléculaire des Dextrans. Pour de faibles masses moléculaires (Dextrane 40), les forces électrostatiques suffisent à empêcher l'agrégation, ce qui n'est plus le cas lorsque cette masse moléculaire augmente (Dextrans 70 et 500).

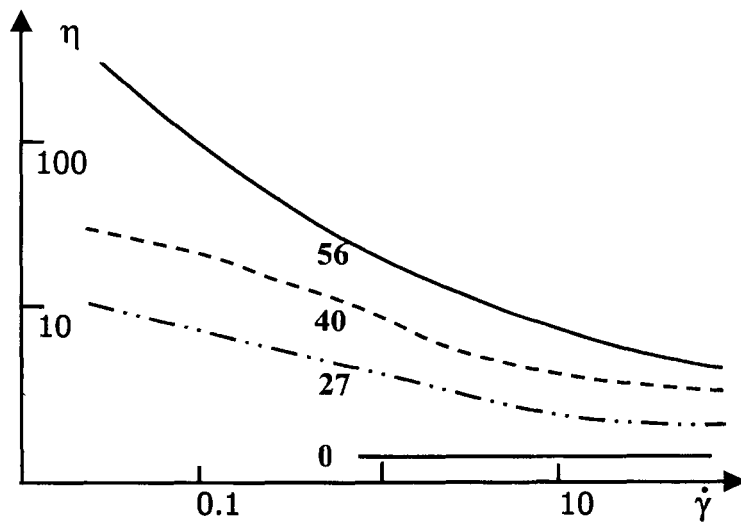


Figure 3.6 : Les rhéogrammes de suspensions de globules rouges dans leur plasma à différentes concentrations font apparaître un comportement non newtonien de plus en plus marqué quand l'hématocrite croît.

L'agrégabilité intrinsèque des GR, d'après ce qui précède, dépend :

- de l'affinité de la membrane du GR pour l'adsorption macromoléculaire (par conséquent fonction de l'état de surface du GR et du type de macromolécules considérées) ;
- de la charge électrique totale portée par la membrane, qui contrôle les forces électrostatiques répulsives. Les électrolytes changeant l'épaisseur de la double

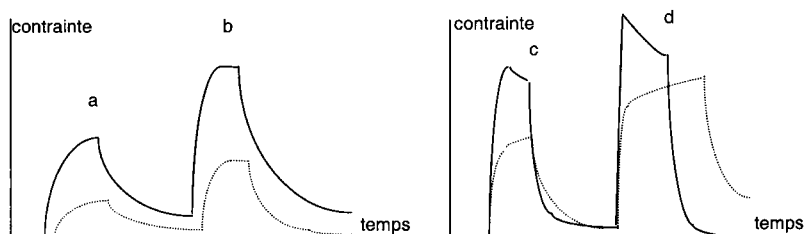


Figure 3.7 : Effets de l'amplitude du créneau de vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ sur un échantillon de sang normal (—) et après addition d'aspirine (.....). Valeurs de $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) : 0.01 (a) ; 0.05 (b) ; 0.1 (c) ; (0.2) d.

couche ionique, une modification de l'état d'agrégation, à M fixée, est observée lorsque la force ionique varie (Snabre *et al.*, 1986).

1.3.2. Les propriétés rhéologiques du sang en régime instationnaire

Elles résultent du caractère thixotrope du sang, lié aux mécanismes d'agrégation et de désagrégation des rouleaux ainsi que d'orientation et de désorientation, auxquels se superposent les propriétés viscoélastiques. Les facteurs physicochimiques jouant un rôle sur l'agrégation vont donc modifier notablement le comportement du sang en régime instationnaire, et c'est le cas en particulier de l'aspirine (Fig. 3.7).

On a représenté sur la figure 3.8a la variation du module de conservation G' (cf. Chap. 1) d'un échantillon de sang de bœuf mesuré pour une sollicitation en déformation de 0,06 à une fréquence de 1 Hz, après que cet échantillon a été soumis à un taux de cisaillement de $66 s^{-1}$ pendant 1 min (Fukada, 1990). On observe une forte dépendance de ce module en fonction de l'hématocrite. On remarque en particulier que le comportement élastique va devenir négligeable à faible concentration. On observe en outre dans ce cas une indépendance de ces propriétés avec le temps. Si on considère d'autre part la même expérience effectuée sur du sang de cheval à différents hématocrites (Fig. 3.8b), le résultat est tout autre, qui met en évidence une dépendance temporelle marquée pour les valeurs d'hématocrite entre 41 et 65 %. Cet effet est caractéristique du comportement thixotrope du sang de cheval et de sa capacité à agréger. Cependant à faible concentration, le processus d'agrégation est fortement réduit, les GR restant éloignés les uns des autres et, à forte concentration, quand tous les GR sont déjà en contact, ce processus ne peut plus entraîner de modification supplémentaire du comportement macroscopique de la suspension. Des résultats similaires sont trouvés en considérant le module de perte G'' .

Toutes ces caractéristiques rhéologiques vont bien évidemment marquer profondément les conditions d'écoulement du sang dans le réseau circulatoire.

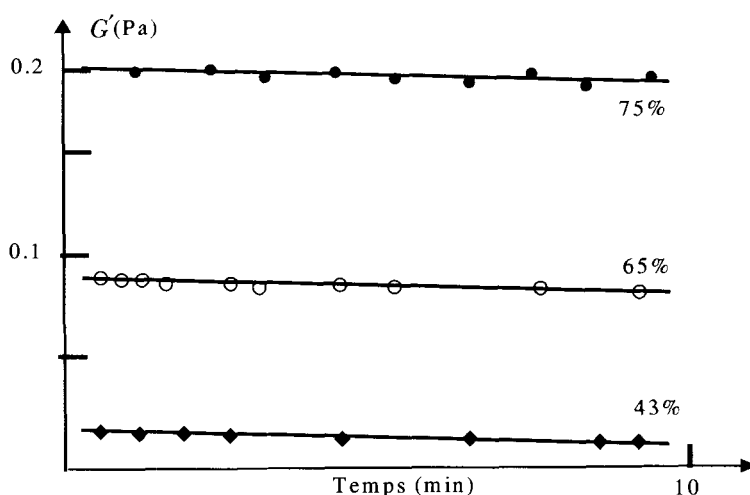


Figure 3.8a : Variation du module de conservation d'un échantillon de sang de bœuf (non agrégeant) en fonction de l'hématocrite.

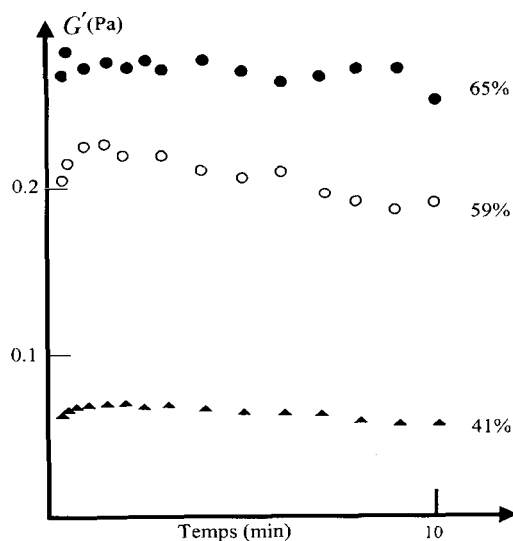


Figure 3.8b : Pour du sang de cheval (existence de phénomènes d'agrégation), le module de conservation varie dans le temps. À faible ou à forte concentration, cet effet est moins marqué.

2. Les trois niveaux de la circulation sanguine

Compte tenu des remarques précédentes, on voit bien que le comportement rhéologique du sang influera de manière différente dans la circulation sanguine

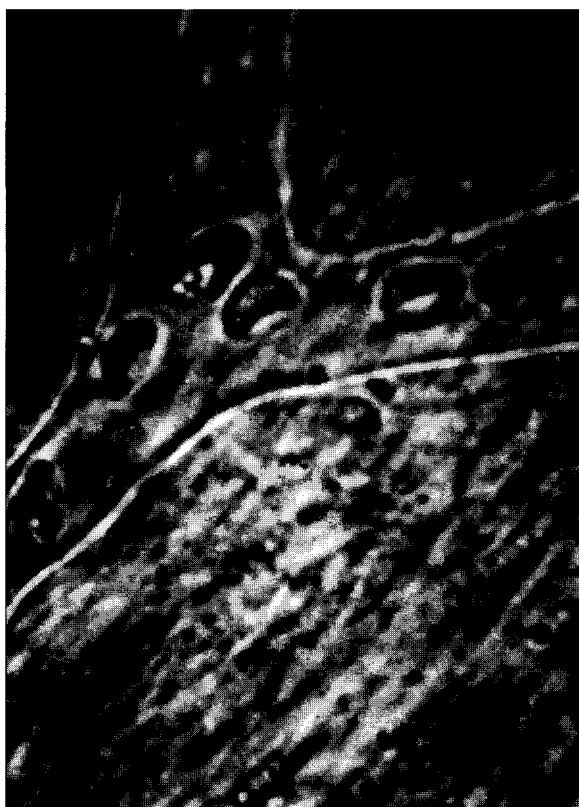


Figure 3.9 : Dans la microcirculation, les globules rouges, prennent une forme de parachute. Lors de leur écoulement, on remarque la présence d'une couche de plasma au voisinage de la paroi. L'écoulement de la suspension sanguine ne peut plus être considérée comme celle d'un milieu continu et, à cette échelle, la notion de viscosité du fluide doit céder la place à la notion de propriétés rhéologiques des globules rouges eux-mêmes.

selon la taille caractéristique des vaisseaux et selon le caractère continu ou instationnaire de l'écoulement.

On est ainsi amené à classer les écoulements sanguins en trois grands groupes, suivant les valeurs du rapport du diamètre $2R$ du vaisseau à la « dimension » $2a$ du GR.

À l'échelle *microscopique* ($R/a < 1$), ou *circulation capillaire*, dans des vaisseaux de très petit diamètre (appelés capillaires) où le sang apparaît comme un milieu inhomogène, la description de l'écoulement se réduit alors à celle du transport de petites capsules déformables (les GR viscoélastiques) immergées dans un fluide newtonien (le plasma) en présence de parois pratiquement rigides. Le GR se déforme énormément, en prenant une forme en parachute (Fig. 3.9). Cette circulation est dominée par les *propriétés rhéologiques* des GR, c'est-à-dire la viscoélasticité de leur membrane et la viscosité du fluide intérieur.

À l'échelle *mésoscopique* ($1 < R/a < \text{environ } 50$), ou *microcirculation*, dans les petites artères et veines ainsi que dans les artérioles et les veinules, se font principalement sentir les propriétés non newtoniennes du sang. *Celles-ci résultent de deux processus fondamentaux, d'une part la déformation et l'orientation des GR et, d'autre part, leur agrégation réversible.* Ces processus sont associés à la formation, au voisinage de la paroi, d'une couche vide de GR, ces derniers étant concentrés dans la région axiale du vaisseau.

À l'échelle *macroscopique* ($R/a > \text{environ } 50$), ou *circulation systémique (grande et petite circulation)*, dans les grosses artères et les grosses veines, le sang peut être considéré comme un fluide newtonien homogène.

Dans les artères, l'écoulement plus ou moins pulsé peut s'accompagner d'importantes déformations des parois vasculaires. Il dépendra donc beaucoup des *propriétés rhéologiques de ces parois* (qui mettent en jeu leur déformabilité et leur motricité). Les propriétés *non newtoniennes* devront être prises en considération principalement dans les régions à plus faibles vitesses de cisaillement, en particulier dans les veines.

2.1. La circulation capillaire et artério-vénulaire

2.1.1. Historique

a) Une description de l'écoulement du sang dans les petits vaisseaux. Un transport peu commun

Jean-Marie Poiseuille (1799-1869), médecin français, consacra son travail de recherche à l'étude de l'écoulement de fluides divers, en les caractérisant par leur viscosité, dans des tubes rigides de petits diamètres.

Parallèlement, il fit des expériences sur les réseaux microcirculatoires du poumon de la grenouille. Bien que les globules rouges de la grenouille ne s'agrègent pas et qu'ils soient nucléés, les observations qu'il a consignées dans un compte rendu à l'Académie des sciences (1835) sont très proches de celles que l'on peut faire sur un petit mammifère (Fig. 3.9) : les globules coulent au centre du vaisseau en laissant une couche de liquide au voisinage de la paroi. Poiseuille pressentait que cette couche devait faciliter l'écoulement et les échanges avec le milieu environnant. Ses travaux constituent un moment capital dans l'histoire de la construction de l'hémorhéologie.

Malheureusement, l'utilisation pour les microvaisseaux de la loi de Poiseuille qui considérait le fluide comme un fluide homogène et de viscosité constante a longtemps conduit à négliger ces paramètres et à ne considérer que le rayon comme facteur principal gouvernant les pertes de charge puisque celui-ci intervient à la puissance 4. Ce n'est que depuis une vingtaine d'années qu'il est admis par tous que la viscosité du sang dépend des conditions d'écoulement et qu'elle doit être prise en compte dans certaines situations.

b) Retour aux humeurs. Le sang est une suspension de globules rouges

Malgré la qualité de ces travaux, les études sur le sang vont être reléguées au second plan au profit des études de pathologie cellulaire (Virchow 1820-1900, Pasteur 1822-1895). Pourtant, grâce aux progrès de l'analyse chimique au cours du demi-siècle suivant les travaux de Poiseuille, une question d'importance fut tranchée : l'idée que la fibrine existe dans la circulation d'un être vivant fut abandonnée. Avec regret, car cela conduisait à rejeter la relation entre l'état de santé du patient et l'importance du « mucus » (la fibrine) dans le caillot. Mais les travaux de Robin Faorhaeus (1888-1968) lui redonnèrent consistance.

L'existence de la relation entre l'importance de la couche de mucus dans un caillot et la vitesse de sédimentation des globules rouges contenus dans une éprouvette de sang était bien connue. Faorhaeus étudia cette vitesse sur du sang de femmes enceintes (on savait que ce sang coagule de façon anormale), à différents stades de leur grossesse. Il constata qu'elle était liée au degré d'agrégation des globules rouges. Cette agrégation avait été observée depuis longtemps (sans doute d'abord par Leeuwenhoek), mais n'avait pas reçu d'explications satisfaisantes.

Faorhaeus montra qu'elle dépendait de la concentration en fibrinogène, molécule qu'il distingua de la fibrine. Nous savons maintenant que la fibrine est le résultat de la polymérisation du fibrinogène et qu'elle n'apparaît dans la circulation qu'en cas de lésion de la paroi vasculaire et de nécessité de réparation. Ce phénomène est réversible : l'agrégat peut être détruit simplement en agitant le tube à essai, ce qui n'est pas le cas pour le caillot.

Faorhaeus en conclut que le sang était une suspension de globules rouges dont la stabilité dépendait de la concentration plasmatique en fibrinogène et en protéines. Il montra l'importance du phénomène en étudiant l'écoulement de suspensions de globules rouges, dans des tubes de verre, en faisant varier le taux de fibrinogène et il obtint les résultats suivants (1929) :

- l'écoulement dans le tube est diphasique ; une couche de plasma, la couche plasmatique, apparaît à la périphérie du tube, son importance croît avec le taux d'agrégation, et la viscosité apparente de la suspension (définie comme la viscosité d'un fluide newtonien qui, soumis au même gradient de pression, donnerait le même débit que celui observé dans l'écoulement diphasique) diminue avec le rayon du tube (Fig. 3.10) ;
- l'hématocrite est plus faible dans le tube que dans le réservoir d'alimentation, à cause de la présence de cette couche ;
- si l'agrégation est trop importante, la couche disparaît et il est nécessaire d'exercer une différence de pression plus forte pour obtenir le même débit.

2.1.2. Le réseau capillaire et microvasculaire

Il se compose des vaisseaux capillaires, des artérioles et des veinules de diamètre inférieur à 0,500 mm et supérieur à 5 μ m. Chez l'homme on estime sa longueur à

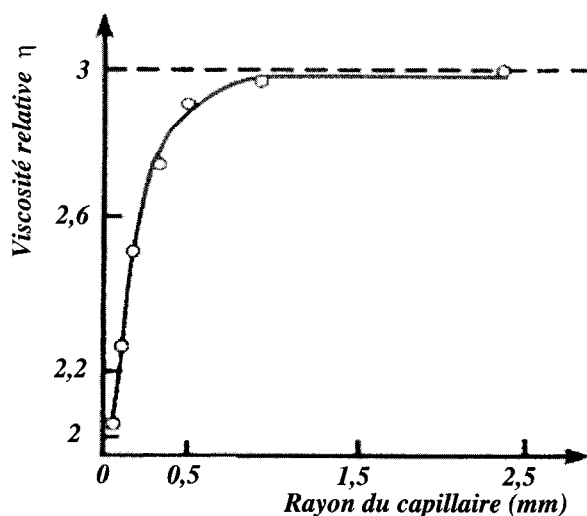


Figure 3.10 : Dans la microcirculation, la viscosité relative apparente, définie comme la viscosité qui, pour un même gradient de pression, donnerait le même débit, est une fonction qui diminue fortement lorsque le rayon du tube diminue et dès lors que celui-ci devient inférieur à quelques dizaines de fois le diamètre des globules rouges.

plusieurs dizaines de milliers de kilomètres. Si l'on compare, par la pensée, la section de l'aorte à celle des capillaires rangés côte à côte, le rapport est de 1 à 800. Cette augmentation de section est bien évidemment associée à la diminution de vitesse dans ce réseau.

En examinant au microscope la coupe d'un muscle, on trouve une densité de 100 à 1 000 capillaires au cm^2 ; c'est-à-dire une distance de 10 à 30 μm entre chacun. Ce résultat est important pour comprendre comment s'effectuent les échanges entre les microvaisseaux et les tissus environnants.

Chez l'homme, le réseau microvasculaire ne peut être observé qu'au niveau de la rétine, de la conjonctive et de la lunule de l'ongle. L'essentiel de ce réseau gigantesque et contenant près de la moitié du volume sanguin reste un territoire inconnu.

Ce sont les études chez de petits mammifères anesthésiés qui ont permis de rassembler les éléments nécessaires à la connaissance de la microcirculation et à la compréhension de son fonctionnement. Ces travaux ont été principalement effectués sur des tissus très minces permettant une bonne observation : mésentère et crémaster – tissu fin entourant le testicule – du rat, bajoue du hamster, oreille de la souris ou du lapin... Les études de réseaux à trois dimensions sont très rares.

Malgré ces difficultés et le caractère fragmentaire des données, il est actuellement raisonnable de penser que les phénomènes caractéristiques de la microcirculation chez les mammifères sont peu différents de ceux de l'homme et que les études sur l'animal peuvent lui être transposées.

L'observation des réseaux microcirculatoires fait apparaître la complexité de leur organisation. Quelques réseaux (comme le crémaster du rat) présentent cependant une structure simple en forme d'arbre : on passe par divisions successives des artérioles aux capillaires puis des capillaires aux veinules, un vaisseau donnant naissance à deux autres.

On se contente actuellement encore d'interpréter la plupart des événements hydrodynamiques qui se produisent dans les microvaisseaux en utilisant la loi de Poiseuille. Cette loi permet d'introduire la notion de résistance hydraulique. Celle-ci peut rendre compte d'événements physiques survenant aussi bien dans les artérioles et les veinules que dans les capillaires.

Les données expérimentales disponibles étant peu nombreuses, cette approche n'a permis jusqu'à présent de modéliser avec succès que des réseaux de très petites dimensions (quelques mm^2 de surface) et n'a pas dépassé le stade du laboratoire.

a) La circulation capillaire

L'écoulement du sang dans les vaisseaux dont le diamètre est de l'ordre de celui des globules rouges est encore plus complexe. Les globules, individualisés, ne sont pas uniformément distribués dans le temps et dans l'espace, leur vitesse peut varier rapidement. Des vaisseaux se vident soudainement puis se remplissent complètement de longues files de globules plus ou moins proches les uns des autres. On estime qu'à un instant donné seulement 20 à 30 % de ces vaisseaux sont fonctionnels dans un organe au repos – ce pourcentage augmente avec l'activité de l'organe – c'est le phénomène de *recrutement*.

À cette échelle, la notion de viscosité n'a plus de sens ; le sang ne peut plus être considéré comme une suspension homogène. Il faut étudier le mouvement du globule individuellement. Celui-ci doit se déformer pour traverser les vaisseaux de diamètre inférieur au sien, car les parois des capillaires sont *rigides* par comparaison à la déformabilité du GR. Comme on l'a vu sur la figure 3.8, le globule prend, en général, la forme d'un parachute sous l'effet des forces de cisaillement. Il laisse un étroit espace rempli de plasma au voisinage de la paroi. Cette couche lubrifiante lui permet de glisser à travers le capillaire sans subir de dommage. Le temps de passage à travers le capillaire dépend de la déformabilité du globule. Dans les situations pathologiques où le globule rouge est indéformable (anémie falciforme, sphérocytose congénitale...), le réseau capillaire d'un organe pourra se trouver temporairement ou définitivement obstrué.

Cette situation est sans effets irréversibles sur l'organisme tant que le nombre de vaisseaux bloqués ne dépasse pas une valeur seuil. Au-delà, l'augmentation de la résistance à l'écoulement due aux capillaires bloqués entraîne une augmentation de la perte de charge et en conséquence, un travail accru du cœur.

Cette modification se traduit aussi au niveau des échanges puisque c'est à travers les parois des capillaires qu'ils s'effectuent principalement. En effet, à ce niveau, la pression hydrostatique et la pression osmotique ont des valeurs très voisines. Suivant leurs valeurs respectives, il y a soit filtration des produits

nourriciers transportés par le sang vers les cellules entourant le capillaire, soit adsorption des déchets que celles-ci produisent.

La connaissance des qualités élastiques de la membrane du globule rouge est donc indispensable pour apprécier le fonctionnement du réseau capillaire. Malheureusement, les techniques de mesure actuelles (filtration à travers un filtre dont les pores sont de diamètre inférieur à celui d'un globule) restent peu précises. D'autres techniques (micropipettes, traction sous pincettes optiques par exemple) sont maintenant utilisées en recherche fondamentale pour évaluer les propriétés mécaniques du globule rouge.

Les globules blancs, quant à eux, lorsqu'ils sont transportés par le flux sanguin, ne sont pas « activés », ils gardent leur forme sphérique. Du fait de leur plus faible déformabilité, leur passage dans les capillaires s'effectue à vitesse plus lente que celui des globules rouges. Leur faible nombre ne leur permet pas de perturber le fonctionnement des réseaux capillaires. En situation pathologique, en revanche, le nombre de globules blancs pouvant augmenter fortement, les perturbations hydrodynamiques peuvent être sérieuses.

Comme dans les artérioles et les veinules, l'effet des plaquettes sur l'écoulement n'est notable que lorsque la paroi du capillaire est lésée.

b) La circulation artério-veinulaire

Dans tous ces vaisseaux, lorsque le diamètre du vaisseau D est nettement plus grand que celui du globule rouge a ($D/a > 10$ environ), l'existence de la couche plasmatique a été confirmée (Fig. 3.9).

Elle est particulièrement importante dans les petites veinules, là où l'agréga-tion est la plus forte, son épaisseur est de l'ordre de 10 μm .

Les conséquences physiques de sa présence sont nombreuses :

- elle agit comme une couche lubrifiante ;
- le profil radial de la vitesse est modifié : les globules avancent comme un tout au centre du vaisseau, plus rapidement que la couche plasmatique ;
- lors du passage d'une bifurcation, la distribution des globules n'est pas uniforme ; les deux phases se séparent en partie, les globules allant dans le vaisseau où les vitesses sont les plus importantes, c'est l'écémage.

Les dysfonctionnements dans cette partie du réseau sont principalement causés par un taux d'agréga-tion excessif. Si les forces de cisaillement sont insuffisantes pour casser les agrégats, lors du passage dans un vaisseau de diamètre plus petit, un arrêt provisoire ou définitif peut survenir : c'est la stase, phénomène qui se produit tout d'abord du côté veinulaire où les vitesses de cisaillement sont les plus faibles.

Au niveau des veinules, partie du réseau où les agrégats de globules rouges sont les plus gros, les globules blancs sont poussés vers la paroi du vaisseau ; en situation pathologique, ils peuvent s'y coller en changeant de forme. Le caractère

hydrodynamique de ce phénomène a été démontré dans des tubes de verre : il dépend fortement de la taille des agrégats de globules rouges (Nobis, 1982).

Si le nombre de globules blancs est anormalement élevé – en cas d'infection, par exemple – le vaisseau peut être partiellement occlus ; cette réduction du diamètre va causer une augmentation de la résistance hydraulique.

L'agrégation des globules rouges et l'adhésion des globules blancs à la paroi sont des phénomènes réversibles. Le retour à la normale peut être obtenu sans intervention extérieure par une augmentation de la vitesse d'écoulement ou par des mécanismes régulateurs :

- la modification de l'épaisseur de la couche plasmatiche par modification du taux d'agrégation entraîne la baisse de viscosité apparente de la suspension sanguine par un effet de lubrification et la modification de la répartition des globules dans le réseau par écrémage. Cette élévation du taux d'agrégation sera bénéfique tant que les forces hydrodynamiques restent supérieures aux forces d'interactions des globules entre eux ;
- la mise en service des vaisseaux jusque-là inactifs, par l'ouverture de sphincters ou grâce à l'existence de déséquilibres de pression entre différentes parties du réseau, permet la mise en activité progressive de tout le réseau ;
- la vasomotricité provoque localement la constriction puis le relâchement de la paroi des vaisseaux en modifiant leur diamètre moyen dans des proportions pouvant atteindre 100 %. En modifiant l'impédance terminale, elle augmente le débit sanguin ;
- enfin, l'existence de vaisseaux court-circuitant localement les capillaires permet de mettre hors d'état de nuire le réseau lorsque tous les autres mécanismes de régulation sont inopérants.

2.2. La circulation systémique

On a vu le rôle que pouvait jouer la rhéologie en ce qui concerne les éléments figurés du sang et en particulier le globule rouge ; on a vu également le comportement particulier des suspensions concentrées de ces éléments et comment il pouvait influencer dans les écoulements microcirculatoires. En ce qui concerne la circulation systémique, c'est-à-dire la circulation artérielle et veineuse, il va falloir considérer non seulement le contenu (le sang) mais également le contenant (le vaisseau). La circulation artérielle est à ce sujet un exemple particulièrement instructif.

2.2.1. La circulation artérielle

a) Le rôle de la rhéologie pariétale

Cette partie du réseau circulatoire se caractérise principalement par la présence d'un écoulement instationnaire, quasi périodique, correspondant à l'éjection du sang par les ventricules cardiaques. Qui n'a senti battre son sang dans ses artères ?

Qui n'a senti son pouls ? C'est encore une propriété rhéologique qui devra être invoquée pour expliquer ce phénomène : le comportement rhéologique des parois artérielles. Contrairement aux pompes possédant des pièces en rotation (pompes centrifuges par exemple) qui permettent la mise en écoulement continu d'un fluide, les cavités du muscle cardiaque se remplissent et se vident périodiquement, conduisant à un écoulement quasi périodique. Si le fluide ainsi mis en mouvement s'écoulait dans un réseau rigide, se terminant par de très petites conduites, le débit instantané serait donc le même dans les gros vaisseaux et les petits conduits. Ces débits élevés dans la microcirculation où se situent l'essentiel des résistances conduiraient à des différences de pression dans le temps importantes pouvant être deux à trois fois plus élevées que leur valeur moyenne. La présence de l'élasticité des vaisseaux, et en particulier de l'aorte, permet de limiter l'ampleur de ces phénomènes. Le fluide est emmagasiné dans ces vaisseaux élastiques pendant l'éjection cardiaque, permettant ensuite son écoulement régulier dans le reste du réseau circulatoire. En d'autres termes, au moment de l'éjection ventriculaire, le fluide mis en mouvement par le travail du muscle cardiaque possède une énergie cinétique qui va être en partie emmagasinée sous forme d'énergie potentielle par les parois élastiques des vaisseaux qui se distendent, et qui vont pouvoir ensuite restituer cette énergie au fluide pour assurer son écoulement alors que le ventricule a fini de se contracter. La variation temporelle de la pression en différents sites de l'arbre artériel va donc être atténuée lors du passage du sang, du cœur vers la périphérie. Cet effet, lié ici à l'élasticité de la paroi, est mis à profit dans des systèmes hydrodynamiques protégeant les installations hydrauliques des coups de bélier ou permettant un pompage efficace des premières pompes à incendie (pompes à bras). C'est l'effet Windkessel.

L'élasticité de la paroi artérielle joue donc un rôle important dans la transformation de l'écoulement (de nature pulsatile) à la sortie du cœur en un écoulement continu (dans le réseau microcirculatoire). Mais elle se manifeste également par l'aspect propagatif des ondes de pression (Flaud, 1998). Cet aspect se rencontre dès lors qu'un milieu présente à la fois un caractère inertiel non négligeable et un caractère élastique (présence de forces inertielles et conservatives). Dans le cas présent, c'est la masse volumique du fluide ρ qui intervient et l'élasticité de la paroi qui peut être représentée par le module d'élasticité E (module d'Young). On peut montrer que la vitesse de propagation est proportionnelle à la racine du module d'élasticité. Ce module est ici défini comme le rapport entre la contrainte longitudinale appliquée à un échantillon de matériau, et l'allongement relatif résultant.

On voit donc aisément que toute modification de l'élasticité pariétale par des facteurs physiologiques (vieillesse) ou pathologiques se traduira par une variation (augmentation dans le cas d'un accroissement de E) de la vitesse de propagation, et pourra donc être mise en évidence par des mesures indirectes.

En fait, les raisonnements précédents font appel à des hypothèses simplificatrices ne prenant pas en compte le caractère visqueux de la paroi du vaisseau. Or, en ce qui concerne ce dernier point, la paroi artérielle est un milieu

complexe comprenant plusieurs couches composées de fibres d'élastine et de collagène. On peut considérer que ces dernières ne participent que progressivement à la résistance à l'élongation. Ceci confère au matériau des propriétés élastiques non linéaires caractérisées par une augmentation du module d'élasticité en fonction du taux d'élongation. Ce caractère particulier limite les extensions des parois pour les fortes pressions, et contribue à la déformation de l'onde de pression lors de sa propagation. Dès lors en effet que cet effet non linéaire implique que les vitesses de propagation d'ondelettes sont croissantes en fonction de la pression, on conçoit aisément que dans un front d'onde les variations de pression qui se font à un niveau faible de pression (début du front d'onde) vont se déplacer à une vitesse plus faible que les variations de pression qui se font à un niveau plus élevé de pression (pic du front d'onde). Le sommet de l'onde se déplaçant plus rapidement que sa base, le front d'onde a tendance à se raidir. Bien que simpliste, cette vision permet de montrer comment le caractère non linéaire de la rhéologie du tube peut intervenir dans la déformation des ondes lors de leur propagation.

La présence de cellules musculaires se manifeste de plus par deux effets : un comportement passif de type dissipatif qui va conduire à un comportement global viscoélastique non linéaire, et un comportement actif qui va entraîner sous activation une contraction et une augmentation du module élastique.

b) Le rôle de la rhéologie sanguine dans la grande circulation

La rhéologie pariétale intervient donc de manière majeure dans les phénomènes observables en circulation artérielle. Cependant, la nature hydrodynamique des écoulements reste principalement dépendante du comportement rhéologique du fluide sanguin. C'est la viscosité du fluide qui va contrôler la nature des profils de vitesse correspondant à un écoulement périodique d'un fluide visqueux dans une conduite de section circulaire. S'il est bien admis que le caractère non newtonien du fluide peut être omis dans ces écoulements, son caractère visqueux reste particulièrement important et il va conditionner non seulement les pertes de charge lors de l'écoulement mais aussi la valeur des contraintes qu'exerce le fluide sur les parois du vaisseau.

Or l'on sait depuis quelques années le rôle de ces contraintes sur les cellules endothéliales. Ces cellules particulières tapissent l'intérieur du vaisseau et constituent l'endothélium. Elles sont capables d'exprimer un certain nombre de substances biologiques qui peuvent avoir un effet sur l'état de contraction des vaisseaux (qui possèdent comme on l'a vu des éléments musculaires) ou, par exemple, sur les capacités d'adhésion des éléments circulants sur la paroi. Or la production de ces facteurs est dépendante de l'état de contrainte qui s'exerce sur ces cellules, et l'on voit l'intérêt que l'on peut avoir à les connaître.

Ces contraintes sont calculables à partir du moment où est connue la vitesse de cisaillement à la paroi et la viscosité associée. Ce problème, simple en apparence puisqu'il est possible par des moyens ultrasonores de mesurer la répartition des vitesses dans l'écoulement, est compliqué par les limitations de telles mesures.

En effet, les vitesses varient rapidement au niveau de la paroi et la mesure s'effectue dans un volume fini et non négligeable conduisant à une valeur moyenne de la vitesse (effets de convolution). On peut ainsi évaluer ces contraintes dans le cas où les vaisseaux ont des géométries simples, à partir de la mesure par méthode ultrasonore de la vitesse au centre du vaisseau, de son diamètre, et en mesurant la viscosité sanguine. En prenant éventuellement en compte le comportement non newtonien, on aboutit ainsi au calcul de la contrainte de cisaillement pariétale. Celle-ci peut être reliée à des modifications pathologiques du comportement rhéologique du sang, mais sa valeur est aussi dépendante de la fréquence cardiaque et des caractéristiques géométriques du vaisseau.

c) Le rôle du comportement rhéologique dans des configurations géométriques particulières

En fait le système artériel est constitué d'un réseau complexe comportant des coudes, des embranchements mais aussi, dans des situations pathologiques, des rétrécissements (sténoses) ou des dilatations de la taille du conduit (anévrismes). Dans ces différentes situations, les écoulements présentent des morphologies complexes qui peuvent inclure des zones de recirculation, à vitesse de cisaillement anormalement basse, ou des zones à vitesse anormalement élevée. Dans ce cas, le comportement non newtonien du sang ne peut plus être négligé puisque, par exemple, la viscosité sanguine va s'accroître de manière notable quand la vitesse de cisaillement diminue, modifiant ainsi fortement la nature des zones à faible vitesse de cisaillement.

2.2.2. *La circulation veineuse*

Si la circulation artérielle met en évidence l'importance du comportement particulier des vaisseaux sanguins, et à un moindre titre celui de la rhéologie sanguine, le réseau veineux n'a rien à lui envier comme on va le voir maintenant.

a) Le rôle de la rhéologie pariétale

La différence essentielle qui existe entre le réseau artériel et le réseau veineux est d'une part l'aspect continu des écoulements, après le passage dans le réseau capillaire, et la possibilité d'observer des pressions transmurales (différence entre la pression dans le vaisseau et la pression à l'extérieur du vaisseau) négatives. D'autre part la paroi veineuse est globalement plus souple (modification du taux d'élastine et de collagène), moins musculaire et plus mince que la paroi artérielle (le rapport de l'épaisseur de la paroi au rayon, qui est de l'ordre de 0,2 dans le cas artériel, tombe en moyenne à 0,03 dans le cas veineux). Dans ces conditions, les veines ont la capacité de s'aplatir au moins partiellement pour des pressions transmurales négatives obtenues soit par des effets hydrostatiques (membre placé à un niveau plus élevé que celui du cœur) ou du fait de la contraction des muscles squelettiques environnants. Cet aplatissement entraîne des modifications importantes du volume veineux. De la même manière, la compliance veineuse

étant plus importante que la compliance artérielle, des surpressions se traduisent par des variations plus importantes de volume. Ces différents effets font jouer au système veineux un rôle de réservoir dans lequel la rhéologie de la paroi veineuse joue un rôle fondamental. Rappelons que plus de la moitié du volume sanguin se trouve à l'état normal stocké dans le réseau veineux ou veinulaire.

b) Le rôle de la rhéologie sanguine

Bien qu'elle ait été fortement délaissée dans l'étude des écoulements veineux, la rhéologie sanguine joue un rôle particulièrement important dans ce cas. On est en effet confronté à des écoulements à basse vitesse de cisaillement, dans lesquels peuvent également exister des phénomènes de stase (arrêt momentané de l'écoulement). Dans ces cas, ce sont à la fois les comportements non newtoniens stationnaires, mais aussi thixotropes du sang qui sont à prendre en compte. La gamme des vitesses de cisaillement qui existe dans de nombreux vaisseaux veineux fait en effet intervenir des domaines où la viscosité sanguine s'éloigne notablement de la valeur correspondant au plateau de viscosité observé à de fortes vitesses de cisaillement.

D'autre part lors de phénomènes de stase, les temps mis en jeu peuvent être de l'ordre de grandeur des temps caractéristiques permettant la restructuration du fluide dont la viscosité va donc être fortement augmentée (éventuellement en allant jusqu'à la présence d'un seuil d'écoulement). La remise en écoulement va donc nécessiter l'action de forces de pression supplémentaires permettant la déstructuration partielle du milieu sanguin.

Conclusion

Au XVII^e siècle, l'image du médecin dans une partie de l'opinion publique pouvait se résumer par ce quatrain de Molière (en latin de cuisine) :

Clysterium donare

Postea sanguinare

Ensuita purgare

Resanguinare, repurgare et reclysterizare (*Le malade imaginaire*, 1673).

En 1780, dans l'Encyclopédie de Diderot et de d'Alembert, le rédacteur n'hésite pourtant pas à écrire : « *La saignée est un des plus grands et des plus prompts moyens de guérison que la médecine connaisse* ».

De nos jours, les affirmations sont moins triomphalistes et bien plus nuancées. Il est désormais acquis que des anomalies rhéologiques sont bien associées à de nombreuses pathologies : diabète, hypertension, glaucome, troubles cardiovasculaires... Il reste des ignorances fondamentales concernant l'importance des répercussions physiologiques des troubles microcirculatoires, sauf dans des situations extrêmes. La promotion de l'hémorhéologie dans le monde médical doit donc se faire avec prudence. Une attitude mécaniste serait certes bien tentante. En effet, les analogies entre les dysfonctionnements de la

microcirculation et ceux de la vie quotidienne sont nombreuses : perturbations dues aux poids lourds sur les autoroutes, répercussions consécutives à l'arrêt d'un camion de livraison dans une rue étroite, rupture d'un caténaire sur le réseau ferré, queue au restaurant du personnel quand le nombre d'usagers augmente de 10 %... Mais, nous l'avons souligné, le monde vivant a des possibilités d'adaptation qui ne permettent pas, à ce jour, d'arriver à des représentations transposables aux événements survenant dans les réseaux microcirculatoires en toute situation. Il est plus sage de se borner à considérer les informations rhéologiques comme des indicateurs du bon état d'irrigation des organes et donc de l'état de santé.

Bien plus modestes dans leurs visées que ne l'a été la saignée, qui avait une position hégémonique dans le dispositif médical, les recherches en hémorhéologie n'en ont pas moins des enjeux importants. Beaucoup des troubles hémorhéologiques étant réversibles, le retour à la normale peut généralement être obtenu grâce à un traitement bénin et un médicament peu coûteux tel que l'aspirine.

En ce qui concerne la grande circulation, c'est à la fois le comportement rhéologique du fluide mais aussi celui de la paroi vasculaire qui conditionnent le fonctionnement du système cardio-vasculaire. On voit donc que l'hémorhéologie est un domaine encore ouvert, où de très grands progrès restent à faire, notamment concernant les caractères thixotrope et viscoélastique du sang. Néanmoins, même en se limitant à la viscosité stationnaire, l'utilisation de modèles simples a conduit à des premiers résultats en *hémorhéologie clinique*, dont le développement semble prometteur. Nous espérons que cet exposé, nécessairement incomplet et sans doute un peu schématique, aura pu cependant montrer l'intérêt et l'importance des études hémorhéologiques *in vitro* et, par là même, pourra contribuer à développer les collaborations entre cliniciens et scientifiques.

Références

- Chein S., 1970. Shear dependence of effective cell volume as a determinant of blood viscosity, *Science* 168, 977-979.
- Chien S., 1972. Present state of blood rheology. In Messmeer K., Schmid-Schönbein eds., *Hemodilution: Theoretical basis and clinical applications*, Karger, Basel, 1-40.
- Fischer T.M., Schmid-Schönbein H., 1977. Tank Tread Motion of red cell membranes in viscometric flow: behavior of intracellular and extracellular markers, *Blood cells* 3, 351-365.
- Flaud P., Rogova I., 1998. *Hémodynamique du système artériel*, Jaffrin M., Goubel F. eds., Masson, 179-218.
- Fukada E., Kaibara M., 1990. Dynamic viscoelasticity of blood, *Monogr. Atheroscl.* 15, 170-180.

- Healy J.C., Joly M., 1975. Rheological behavior of blood in transient flow, *Biorheology* 12, 335-340.
- Nobis U., Pries A.R., Gaehtgens P., 1982. Rheological mechanisms contributiong to WBC margination, in Bagge U., Born G.V.R., Gaehtgens P. eds., *White Blood Cells*, Martinus Nijhof Publishers, The Hague.
- Quemada D., 1976. Hydrodynamique sanguine : Ecoulement du sang dans les petits vaisseaux, *J. Phys. Colloq. France* 37, C1-9-22.
- Quemada D. 1980. Hémorhéologie : principes et applications, *J. Fr. Biophys. Med. Nucl.* 4, 195-211.
- Snabre P., Mills P., Thiam A.B., 1986. Erythrocyte, electrokinetic behaviour under low ionic strenght conditions, *Colloid Polym. Sci.* 264, 103-109.

Des sauces aux émulsions alimentaires

J.-L. Doublier¹, J.-F. Maingonnat² et G. Cuvelier³

L'extrême diversité de propriétés présentées par les denrées alimentaires explique qu'il n'est pas étonnant que l'on se soit préoccupé très tôt de caractériser leurs comportements rhéologiques. Ainsi, il y a plus de 60 ans, Scott-Blair s'est-il intéressé à la rhéologie du milieu particulièrement complexe que constituent les pâtes de farine de blé (matériau aux propriétés viscoélastiques remarquables). En réalité, les techniques rhéologiques, outil essentiel en science et technologie alimentaires, se sont tout particulièrement développées ces dix dernières années avec l'apparition des nouveaux rhéomètres. Les domaines d'application sont très nombreux, en particulier ces méthodes visent à :

- la caractérisation des matières premières et produits semi-finis ; il est par exemple essentiel de connaître les relations existant entre les propriétés rhéologiques obtenues et la formulation des aliments ;
- l'appréciation de la valeur industrielle d'une matière première ou des propriétés fonctionnelles d'un constituant alimentaire, particulièrement s'il s'agit d'un agent de texture ;
- le suivi et la description des modifications de structure d'un milieu au cours d'un processus de transformation comme la cuisson d'un produit ou la fabrication d'un gel ;
- l'évaluation instrumentale de la texture des aliments qui pourra être rapprochée de l'évaluation sensorielle.

¹ Institut National de la Recherche Agronomique (INRA), Laboratoire de Physicochimie des Macromolécules, BP 71627, 44316 Nantes Cedex 03.

² Institut National de la Recherche Agronomique (INRA) Laboratoire de Génie des Procédés et Technologies Alimentaires (LGPTA), 369, Avenue Jules Guesdes, BP 39, 59651 Villeneuve d'Ascq Cedex.

³ École Nationale Supérieure des Industries Alimentaires (ENSIA), Laboratoire de Biophysique des Matériaux alimentaires, 1, Avenue des Olympiades, 91744 Massy Cedex.

Introduction

La description des comportements rhéologiques des aliments sur la base de techniques non empiriques a surtout progressé pour les systèmes liquides, semi-liquides et gélifiés ; c'est donc dans ce domaine que nous avons retenu les exemples de ce chapitre. D'un point de vue général, il est essentiel de pouvoir décrire les propriétés de ces systèmes sur les bases de leur comportement viscoélastique. La viscosimétrie ne pourra être mise en œuvre que lorsque les systèmes seront réellement fluides. Nous aborderons successivement, par ordre de complexité croissante, trois types de questions : les propriétés de systèmes aqueux à base d'épaississants et gélifiants, les propriétés de mélanges à base d'amidon et de lait en relation avec la structure, et enfin les problèmes liés à la stabilisation de systèmes dispersés (suspensions de particules solides, émulsions) et le rôle que peuvent jouer les épaississants, employés seuls ou en mélange, sur la stabilité de ces systèmes.

1. Propriétés de systèmes aqueux à base d'épaississants et gélifiants

À l'exception de la gélatine qui est une protéine, tous les épaississants et gélifiants à chaîne étendue employés par l'industrie alimentaire sont des polysides d'origine ou végétale ou biosynthétique : amidons, galactomannanes (extrait de graines de légumineuses, voir ci-dessous), carraghénanes (extraits d'algues), pectines (extraits des écorces d'agrumes ou de marc de pomme), alginate (extraits d'algues), gomme xanthane (produit par fermentation, voir ci-dessous), dérivés de cellulose, etc. Ces polymères d'origine biologique jouent un rôle essentiel en tant qu'agents de texture dans de nombreuses formulations alimentaires où ils sont mentionnés en qualité d'épaississant, gélifiant ou stabilisant. Il s'agit de macromolécules qui se dissolvent ou se dispersent aisément dans l'eau pour aboutir à une augmentation spectaculaire de la viscosité du milieu et, éventuellement, sous l'effet d'agents physiques (température) et/ou chimiques (conditions de pH, présence d'ions, cosoluté...) à un gel. Chaque polyside présente des propriétés particulières, ce qui permet d'aboutir à des rhéologies très différentes et par le fait même à une extraordinaire variété de textures de produits finis. À l'aide d'exemples typiques, nous allons décrire comment les techniques rhéologiques permettent d'évaluer les propriétés de ces agents de texture. Nous décrirons successivement sur la base d'exemples trois types de systèmes : les solutions macromoléculaires (en relation avec le pouvoir épaississant), les réseaux macromoléculaires (pouvoir gélifiant), les milieux dispersés (où est mis en jeu le pouvoir stabilisant des biopolymères).

1.1. Les solutions macromoléculaires

Nous prendrons comme exemple les galactomannanes qui constituent l'exemple type de solution macromoléculaire. Il s'agit de macromolécules extraites de

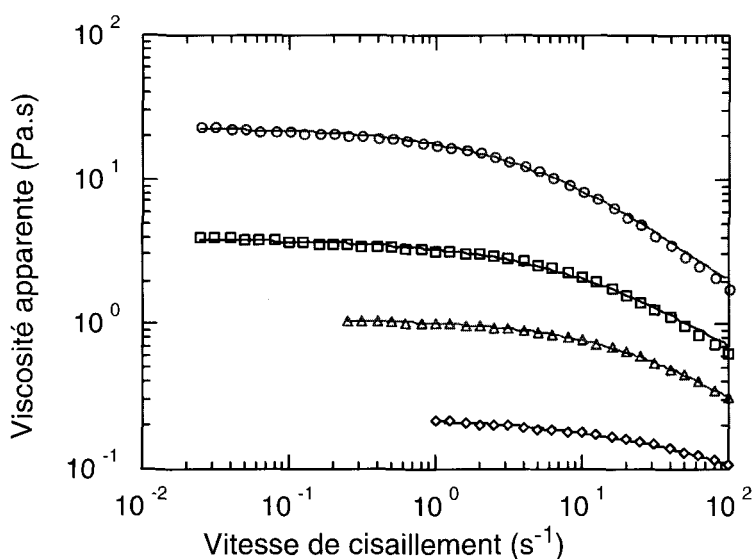


Figure 4.1 : Courbes d'écoulement (en coordonnées logarithmiques) de solutions de gomme de caroube (concentrations : 0,5, 0,75, 1 et 1,5 % ; température : 25 °C ; Doublier et Cuvelier, 1996). Les traits continus correspondent à un ajustement des résultats expérimentaux par l'équation de Cross.

graines de légumineuses. Les deux sources industrielles principales sont la gomme guar et la gomme de caroube. La gomme guar est extraite des graines du guar, plante annuelle produite en Inde, au Pakistan et au Texas. Au contraire, le caroubier est un arbre qui se trouve sur le littoral méditerranéen. Dans les deux cas, le polyside provient de l'endosperme, tissu de réserve de la graine. Les structures des deux types de galactomannanes sont assez comparables : une chaîne linéaire de mannose (liaisons β 1 \rightarrow 4) sur laquelle viennent se greffer des unités galactose (liaisons α 1 \rightarrow 6). En milieu aqueux, ces macromolécules sont connues pour donner des solutions extrêmement visqueuses à très faible concentration. On sait également qu'elles adoptent une conformation en « pelote désordonnée », donc sans forme d'organisation spécifique.

1.1.1. Les propriétés d'écoulement

Les propriétés d'écoulement de solutions de gomme de caroube à quatre concentrations différentes (0,5, 0,75, 1 et 1,5 %) sont illustrées dans la figure 4.1. On observe un comportement non newtonien très marqué, rhéofluidifiant et non thixotrope : les courbes « aller » sont superposées aux courbes « retour ». On constate que la viscosité apparente diminue avec la vitesse de cisaillement, en rapport avec le comportement rhéofluidifiant, et qu'à faible vitesse de cisaillement, un plateau est atteint : il s'agit de la viscosité newtonienne à vitesse de cisaillement

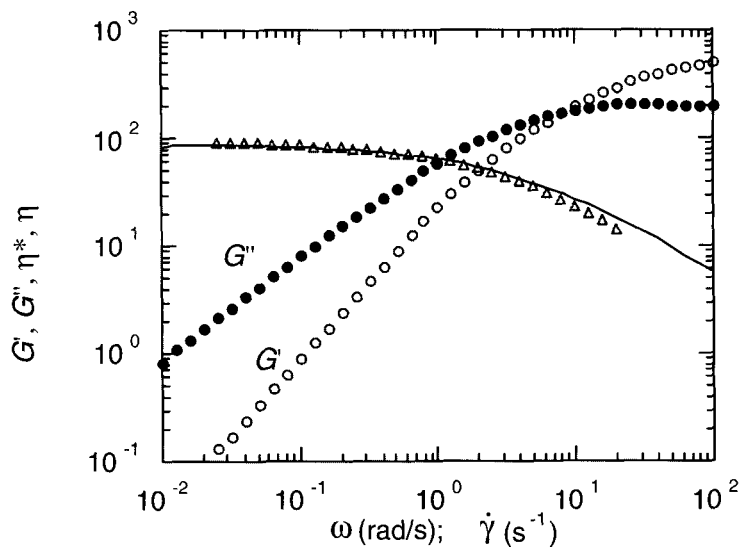


Figure 4.2 : Comportement viscoélastique en régime harmonique d'une solution de gomme de caroube (concentration : 2 %, température : 25 °C). Essai de superposition de la courbe $|\eta^*(\omega)|$ (en traits continus) et de la courbe d'écoulement $\eta(\dot{\gamma})$ (symboles) (application de la règle de Cox-Merz ; Doublier et Cuvelier, 1996).

nulle (η_0). Il est essentiel de comprendre que ce caractère rhéofluidifiant ne doit pas être confondu avec la sensibilité au cisaillement qui se traduirait par un comportement thixotrope, qui impliquerait en premier lieu une non-superposition des courbes « aller » et « retour ». En dehors du paramètre η_0 qui, comme pour toute solution macromoléculaire, dépend notamment de la concentration et de la masse molaire, on caractérise ces courbes par un temps caractéristique (inverse de la vitesse de cisaillement critique pour laquelle le comportement devient rhéofluidifiant). Ces courbes sont aisément décrites à l'aide de la relation de Cross ou de Carreau.

1.1.2. Le comportement viscoélastique

Un exemple de courbes de variations des modules G' et G'' en fonction de la pulsation est montré dans la figure 4.2 pour une solution de gomme de caroube à 2 %. On constate que les modules de stockage (G') et de perte (G'') varient de façon importante avec la fréquence (il s'agit d'une représentation logarithmique), notamment aux faibles fréquences où les pentes des courbes sont respectivement voisines de 2 et de 1 ($G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega^1$). Aux faibles fréquences, le module de stockage (G') est nettement inférieur à G'' tandis qu'aux fréquences les plus élevées, G' devient supérieur à G'' et les courbes tendent à s'infléchir. Par ailleurs, la coïncidence presque complète entre les courbes $|\eta^*(\omega)|$

(avec $|\eta^*(\omega)| = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega}$) et $\eta(\dot{\gamma})$ illustre le fait que la règle dite de Cox-Merz est observée. Cette règle de superposition est classiquement constatée dans le cas des solutions macromoléculaires.

La zone de fortes variations des modules G' et G'' avec la fréquence, qui coïncide avec la zone où $|\eta^*(\omega)|$ reste pratiquement constant, est définie comme la zone terminale où l'écoulement domine le comportement ; le point d'intersection de G' et G'' définit le début de la zone du plateau élastique et correspond à un temps caractéristiques de la solution, t_c , ($t_c = 1/\omega_c$) avec ω_c , point d'intersection des courbes $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$. t_c est en relation directe avec la rigidité et la mobilité des chaînes macromoléculaires : plus celles-ci seront rigides, plus ce paramètre sera élevé ; il en sera de même lorsque la concentration augmentera.

L'ensemble de ces comportements (courbes d'écoulement, comportement viscoélastique) sont typiques des solutions macromoléculaires et confirme qu'aucune interaction spécifique ne s'établit entre les macromolécules. Les propriétés rhéologiques sont essentiellement gouvernées par les enchevêtrements des macromolécules sans que s'établissent d'interactions spécifiques entre elles. Le développement de la viscosité ne peut se faire que si la concentration est suffisante pour obliger les pelotes individuelles à s'interpénétrer les unes dans les autres. La concentration critique nécessaire au recouvrement des pelotes est appelée, comme nous l'avons vu, concentration d'enchevêtrement. Elle est en fait inversement proportionnelle à la viscosité intrinsèque, donc pratiquement au volume hydrodynamique occupé par la chaîne macromoléculaire et se situe à des concentrations de l'ordre de 0,1 à 0,3 %.

1.2. Le cas particulier de la gomme xanthane

La gomme xanthane est un polyoside extracellulaire produit par fermentation anaérobie de *Xanthomonas campestris* sur substrat glucidique. Ce polyoside est maintenant très connu et son utilisation est largement répandue en dehors de l'industrie alimentaire, notamment en extraction du pétrole. Ses propriétés assez spécifiques méritent que l'on s'y attarde quelque peu. Ce polyoside est constitué d'une chaîne linéaire de β -D glucose lié en (1-4) portant un branchement latéral tous les deux glucose. Ces branchements latéraux sont en fait des triholosides constitués d'un enchaînement de trois oses : un α -D mannose éventuellement acétylé en C-6, un acide glucuronique et un β -D mannose terminal éventuellement chélaté entre le C-4 et le C-6 par un acide pyruvique.

Il adopte, en milieu aqueux, deux types de conformations selon la température et la force ionique : une conformation hélicoïdale à faible température ou en présence de sel et une conformation en pelote à température élevée ou si la teneur en sel est plus faible. Dans la pratique, la conformation ordonnée est le plus souvent observée, ce qui confère à la gomme xanthane une structure nettement plus rigide que celle des galactomannanes. Cette grande rigidité de la molécule de

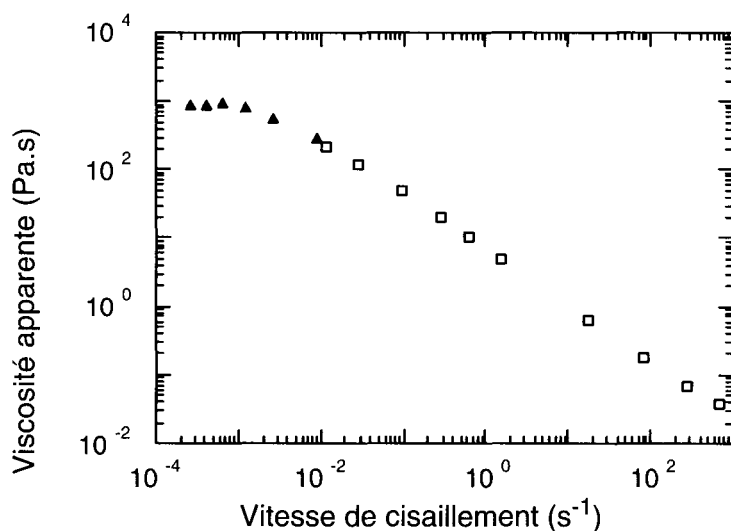


Figure 4.3 : Courbe d'écoulement d'une solution de gomme xanthane (concentration : 0,8 %) en NaCl 0,1 M (température : 25 °C). Les points expérimentaux à faible vitesse de cisaillement (triangles) ont été obtenus par des expériences en fluage (Giboreau et al., 1994).

xanthane en comparaison des autres polysides à conformation en pelote lui confère des propriétés rhéologiques particulières comme nous allons le voir ci-dessous.

1.2.1. Les propriétés d'écoulement

La figure 4.3 illustre le comportement d'une solution de gomme xanthane (concentration : 0,8 %). On note une forte dépendance de la viscosité apparente avec la vitesse de cisaillement. Le comportement rhéofluidifiant de cette solution est nettement plus marqué que celui des polysides qui sont plus flexibles et adoptent une conformation en pelote. L'infléchissement de la courbe à faible vitesse de cisaillement pour atteindre η_0 n'est observé qu'à des vitesses de cisaillement très faibles qui n'ont pu être atteintes, dans l'exemple montré, que par des mesures en fluage. On constate donc que les solutions de gomme xanthane présentent des viscosités très élevées à faible vitesse de cisaillement et très faibles à vitesses élevées. Ces propriétés particulières seront d'un grand intérêt pratique, notamment lorsqu'une viscosité élevée est recherchée en l'absence de cisaillement alors que le produit liquide doit pouvoir s'écouler aisément dès l'application d'un cisaillement même faible. La gomme xanthane sera ainsi très utilisée pour la stabilisation de suspensions versables (voir également § 4.3.2).

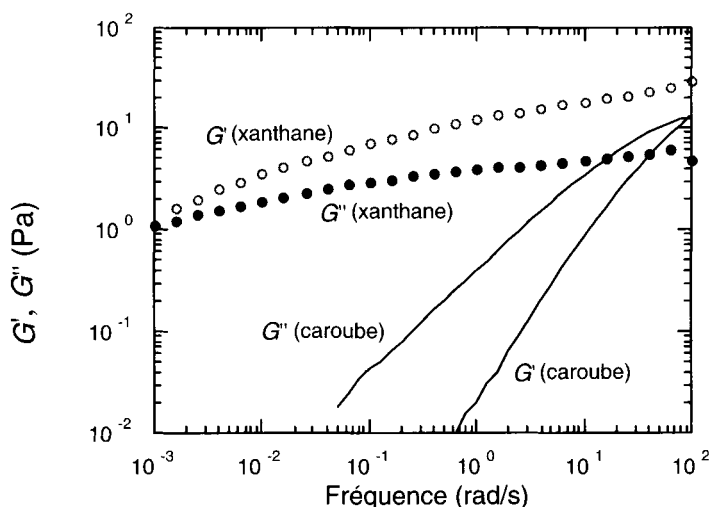


Figure 4.4 : Comportement viscoélastique en régime harmonique d'une solution de gomme xanthane (concentrations : 0,5 % ; température : 25 °C ; en KCl 0,13 M). G' (symboles vides) ; G'' (symboles pleins). Comparaison avec la gomme de caroube (traits continus) (Doublier et Cuvelier, 1996).

1.2.2. Le comportement viscoélastique

Le comportement viscoélastique d'une solution de gomme xanthane (0,5 %) est illustré dans la figure 4.4. Le résultat obtenu avec une solution de caroube à la même concentration est également montré. Les particularités de la gomme xanthane sont les suivantes : $G' > G''$ sur toute la gamme de fréquence, variations de G' et G'' avec ω relativement faibles et non-superposition des tracés $|\eta^*(\omega)|$ et $\eta(\dot{\gamma})$ (non-applicabilité de la règle de Cox-Merz). Ces deux courbes n'ont pas été représentées ici pour des raisons de clarté dans la représentation. De nombreux auteurs attribuent ce type de comportement au fait qu'il s'agit d'un « gel faible », attribué à l'existence d'un réseau tri-dimensionnel très ténu. Sous l'effet d'un cisaillement, ce réseau pourrait se déstructurer de manière réversible et donc s'écouler comme nous l'avons décrit plus haut. En fait, on peut remarquer que les tracés de $G'(\omega)$ et $G''(\omega)$ tendent à se croiser aux faibles fréquences ($\omega_c \sim 10^{-3} \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$) et que, si des mesures pouvaient être réalisées à des fréquences encore plus faibles, des tracés assez comparables à ceux décrits pour les galactomannanes seraient observés. En d'autres termes, les fréquences de mesure employées nous permettent de décrire les solutions de xanthane dans la zone du plateau élastique comme nous l'avons définie précédemment alors que la même gamme de fréquence nous permet d'accéder plutôt à la zone terminale pour les solutions de galactomannanes. La différence essentielle réside donc dans le temps caractéristique t_c qui peut être arbitrairement défini à partir de l'intersection des modules G' et G'' qui est supérieur à 1 000 s pour la solution de gomme xanthane

et qui ne serait que de l'ordre de 10^{-2} s pour la solution de caroube à même concentration, ce qui représente un rapport de l'ordre de 100 000 entre ces polyosides ! Ceci est bien entendu à attribuer à une très grande différence de mobilité des deux types de macromolécules : les galactomannanes sont relativement flexibles du fait de leur conformation en pelote alors que la gomme xanthane est extrêmement rigide du fait de sa conformation hélicoïdale.

1.3. Le comportement viscoélastique des systèmes gélifiés : exemple des gels de kappa-carraghénanes

La caractérisation viscoélastique des gels requiert des méthodes qui ne détruisent pas leur structure en cours de mesure. Il est évident qu'il s'agit de systèmes solides et que, dans ces conditions, la viscosimétrie est inappropriée. Les mesures en régime harmonique sont plus adaptées : par principe, les amplitudes de déformation sont très faibles de façon à ne pas perturber l'échantillon pendant la mesure. Pour illustrer notre propos, nous avons choisi l'exemple des gels de kappa-carraghénanes qui constituent l'un des gélifiants les plus employés par l'industrie alimentaire.

Les carraghénanes sont des extraits d'algues rouges. On distingue trois fractions principales qui diffèrent légèrement selon leurs structures chimiques mais nous ne considérerons ici que le kappa-carraghénane. Il s'agit de polymères linéaires dont le motif de répétition est un dimère composé de deux résidus galactose : un β -D galactose lié en (1 \rightarrow 3) et un 3,6 anhydro-L- α -galactose lié en (1 \rightarrow 4). Ces macromolécules sont connues pour gélifier en présence de sel, notamment le KCl, en adoptant une structure hélicoïdale. Le mécanisme de gélification se fait par l'intermédiaire de doubles hélices qui tendent à s'agréger et former ainsi le réseau tridimensionnel nécessaire à la formation du gel. Il s'agit de gels thermoréversibles.

La figure 4.5 illustre le comportement viscoélastique observé en régime harmonique des gels de kappa-carraghénanes. On constate que le module de stockage G' est nettement plus élevé que le module de perte G'' ($G' > 10 G''$) et qu'il est pratiquement indépendant de la fréquence. Ainsi, dans le domaine d'observation, le comportement du gel est proche de celui d'un réseau caoutchoutique. Ce type de comportement constitue un point commun à tous les gels formés d'un seul composant macromoléculaire, qu'il s'agisse de polyosides (pectines, alginates) ou de protéines (gélatine, par exemple) dès l'instant où la concentration est suffisamment élevée. Il a d'ailleurs été proposé d'employer ce type de caractérisation pour distinguer, sur des bases opérationnelles, les gels « vrais » des gels « faibles » ou des « pseudo-gels » (Clark et Ross-Murphy, 1987). De ce point de vue, les solutions de gomme xanthane avaient d'ailleurs été classées comme gels « faibles ». Nous avons illustré précédemment le caractère relatif de ce type de classification pour la gomme xanthane pour laquelle un écoulement est clairement observable, même si le temps de relaxation est très grand. Le qualificatif de solution macromoléculaire très élastique conviendrait mieux dans ce cas. Il reste cependant que la définition des gels vrais telle que définie par la

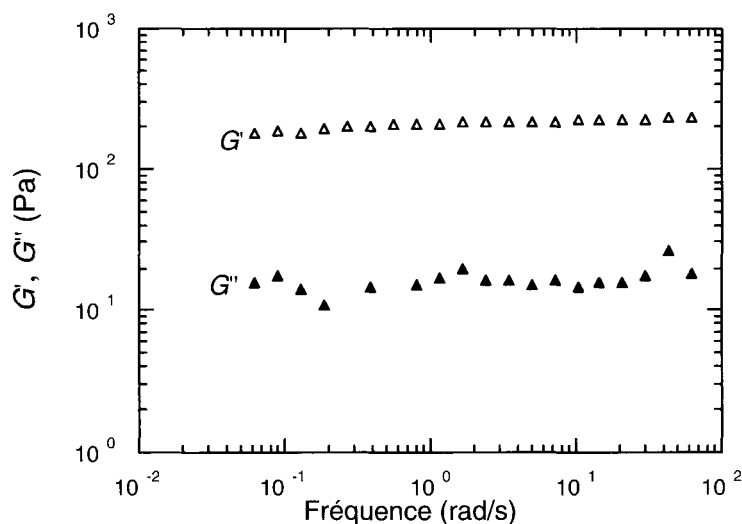


Figure 4.5 : Comportement viscoélastique en régime harmonique d'un gel de kappa-carraghénane (concentration : 0,3 % ; KCl : 0,04 M ; température : 15 °C ; Fernandes et al., 1991).

constance de G' , quelle que soit la fréquence de mesure, et par le fait que $G' > 10 G''$, reste pertinente.

2. Les systèmes à base d'amidon : exemple des produits laitiers

2.1. L'amidon et sa structure

L'amidon est un constituant essentiel de nombreux aliments. Il entre souvent dans la composition des matières premières utilisées (exemple de la farine de blé), mais peut être également ajouté comme ingrédient ou comme additif. En effet, l'amidon est la principale substance glucidique de réserve synthétisée par les végétaux supérieurs à partir de l'énergie solaire et il représente une fraction pondérale importante dans un grand nombre de matières premières agricoles telles que les céréales, les légumineuses et les tubercules. Par ailleurs, les propriétés fonctionnelles de l'amidon varient très largement selon l'origine botanique, ou peuvent être modifiées par un ensemble de réactions chimiques ou enzymatiques. Il est également à noter que les propriétés de ces amidons sont largement mises à profit dans de nombreux secteurs industriels tels que la papeterie-cartonnerie, la pharmacie, l'industrie cosmétique, etc., et que cette utilisation pourrait être amenée à se développer du fait du caractère biodégradable de ce polymère.

Il s'agit d'un polymère de glucose composé de deux fractions : l'amylose, molécule essentiellement linéaire, et l'amylopectine, molécule ramifiée. La teneur en amylose d'un amidon de maïs normal est de 27 à 28 %, de l'ordre de 22 % pour un amidon de pomme de terre mais est inférieure à 1 % pour les amidons dits « cireux ». À température ambiante, les grains d'amidon sont insolubles dans l'eau et présentent l'inconvénient technologique de décanter. Ce n'est qu'après traitement à des températures supérieures à 60 °C (température de gélatinisation) et en présence d'un excès d'eau que celle-ci peut pénétrer au sein du grain d'amidon qui va donc gonfler.

Au cours de la phase d'empesage qui correspond aux phénomènes observés au-delà de cette température critique, on peut noter différents stades de gonflement selon l'origine botanique de l'amidon et les conditions du traitement thermique ; dans le même temps, une partie plus ou moins grande du contenu granulaire va également être solubilisée. L'empois d'amidon est donc un système composite avec des particules gonflées, dont la taille est de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres, dispersées dans une phase continue macromoléculaire. Cette phase continue est généralement constituée d'amylose sachant que les molécules d'amylose et d'amylopectine sont incompatibles en solution et qu'elles tendent à se séparer. Les particules gonflées sont donc constituées majoritairement d'amylopectine.

En refroidissant, cet empois va donner un gel (phénomène de rétrogradation). Les mécanismes conduisant à la gélification des empois d'amidon sont assez bien connus. Ceux-ci relèvent essentiellement de la gélification de l'amylose dans la phase continue. Le système obtenu est un gel composite qui sera d'autant plus rigide que la concentration en amylose sera importante. Il est à noter que la gélification de l'amylose est un processus cinétique dont la rapidité va dépendre de la concentration en amidon ainsi que de la teneur en amylose de cet amidon.

2.2. Rhéologie des empois et gels d'amidon

D'un point de vue rhéologique, il sera possible d'étudier les propriétés d'écoulement des empois à chaud (au-delà de 60 °C) ou à froid immédiatement après le refroidissement (avant la gélification). Les mesures de propriétés viscoélastiques en régime harmonique seront cependant privilégiées car elles permettent de caractériser les systèmes qu'ils soient fluides (à chaud) ou gélifiés.

La figure 4.6 montre les propriétés d'écoulement en coordonnées normales de suspensions d'amidon de maïs natif (concentration : 7,7 %). Les mesures sont réalisées à 70 °C de manière à éviter la gélification de l'amylose. Ces courbes montrent un comportement rhéofluidifiant qui s'accompagne d'une sensibilité au cisaillement (« thixotropie ») très prononcée. Une représentation en coordonnées logarithmiques sur une gamme de vitesses de cisaillement suffisamment grande, typiquement de 0,01 à 1 000 s⁻¹, permettrait de constater que ces courbes d'écoulement présentent un seuil d'écoulement et peuvent se décrire à l'aide du modèle d'Herschel-Bulkley.

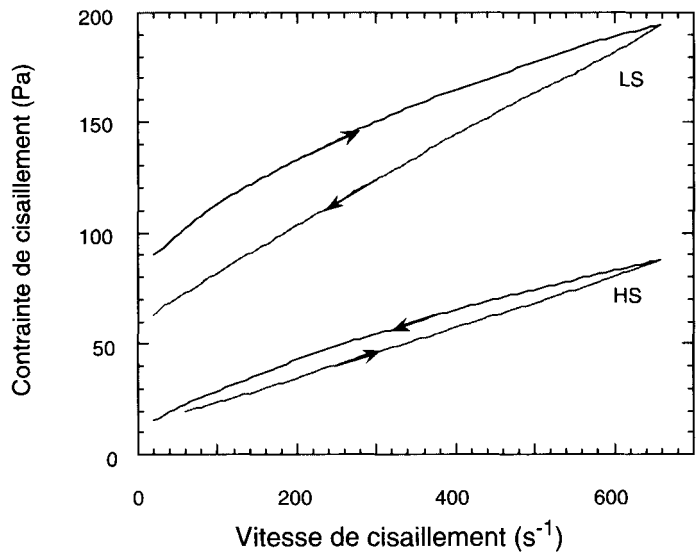


Figure 4.6 : Courbes d'écoulement de suspensions d'amidon de maïs (concentration : 7,7 %). Conditions de préparation : LS (faible cisaillement) et HS (cisaillement intense) (Doublier et al., 1987).

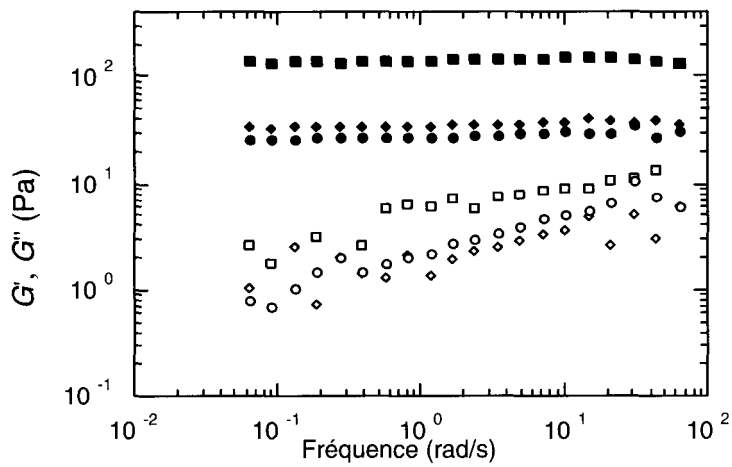


Figure 4.7 : Comportement viscoélastique en régime harmonique de gel d'amidon de maïs (concentration : 5 % ; température de mesure : 25 °C). G' : symboles pleins ; G'' : symboles vides. Comparaison de trois températures d'empesage : 100 °C (carrés) ; 120 °C (losanges) ; 130 °C (cercles).

La figure 4.7 montre le comportement viscoélastique décrit en régime harmonique de gels d'amidon de maïs natif (concentration : 5 %) ; les empois ont

été préparés par traitement thermique à différentes températures (100, 120 et 130 °C) et ont été refroidis à 25 °C en 60 min.

Les spectres mécaniques montrent que nous sommes en présence de gels fermes, le module de stockage G' étant environ 10 fois supérieur au module de perte G'' . De plus, ces deux modules sont indépendants de la fréquence d'oscillation. Comme dans la figure 4.6 où l'on montrait l'effet des conditions d'agitation sur les propriétés d'écoulement des empois d'amidon, on illustre ici l'importance des conditions de préparation (en l'occurrence la température de traitement) sur les caractéristiques rhéologiques des systèmes. Dans le cas de l'amidon natif présenté dans cet exemple, les gels les plus fermes sont obtenus après un chauffage à 100 °C.

L'ensemble des résultats relatifs au comportement rhéologique des empois et gels d'amidon s'interprètent qualitativement sur la base de la solubilité et du gonflement de l'amidon. Ainsi, l'influence de la température de traitement sur la fermeté des gels (Fig. 4.7) est interprétée de la manière suivante : à une température relativement faible (100 °C), la séparation de l'amylopectine et de l'amylose est presque totale ; nous sommes en présence d'un gel composite dont la phase continue correspond essentiellement à un gel d'amylose. Au-delà de cette température (à 120 ou 130 °C), une partie de l'amylopectine est également solubilisée et se trouve en présence de l'amylose dans la phase continue. Ceci a pour conséquence d'affaiblir la rigidité du réseau continu « enchâssant » les fantômes de grains d'amidon qui, de plus, occupent une fraction en volume plus réduite. Il existe donc une température optimale pour le développement des caractéristiques rhéologiques des gels d'amidon ; celle-ci correspond à l'optimum de séparation de l'amylose et de l'amylopectine.

2.3. Les gels d'amidon et de protéines laitières

Dans ce paragraphe, nous présentons la rhéologie de mélanges d'amidon et de différentes protéines laitières. Ces mélanges simulent de façon très simplifiée les problèmes que l'on peut rencontrer lors de la formulation d'une recette de desserts lactés. Des deux types de protéines majoritairement présentes dans le lait (caséine, protéines de lactosérum), seules ces dernières sont susceptibles de former des gels sous l'effet de la température : il s'agit de protéines globulaires qui sont déstabilisées (dénaturées) par la chaleur.

La figure 4.8 présente une photographie de gels obtenus avec de l'amidon de maïs à une concentration de 5 % auquel on a rajouté pour le premier gel 5 % de caséinate de sodium (noté MC), pour le second 5 % de protéines du lactosérum (noté MS) et le troisième gel a été préparé avec de l'amidon seul (noté M) à une concentration de 10 % afin que les trois gels aient des teneurs en matières sèches identiques. Les empois ont été chauffés à 110 °C pendant 30 min et ont été refroidis en 1 h. La photographie montre des différences de tenue des gels ; le gel formé avec les protéines du lactosérum est très ferme, plus encore que le gel d'amidon seul. En revanche, le gel formé avec du caséinate de sodium s'affaisse sous son propre poids.



Figure 4.8 : Gels d'amidon de maïs normal (M) et de mélanges amidon de maïs-protéines laitières (MS : protéines du lactosérum ; MC : caséinate de sodium).

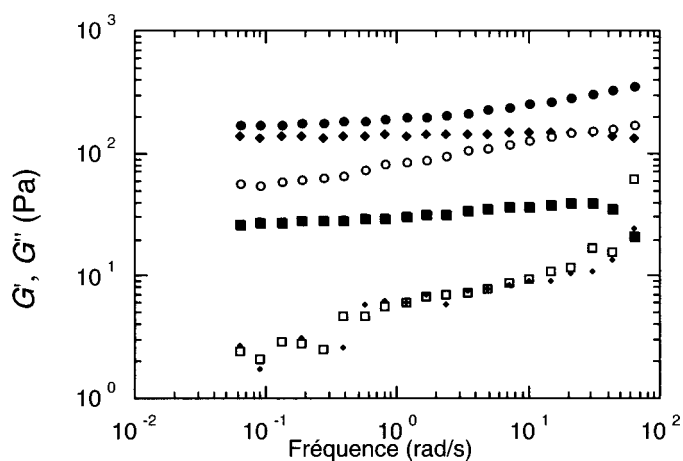


Figure 4.9 : Comportement viscoélastique en régime harmonique de gels d'amidon de maïs en présence de protéines laitières (concentration : 5 % ; température de mesure : 25 °C ; losanges : amidon de maïs seul ; carrés : amidon de maïs + caséinate de sodium ; cercles : amidon de maïs + protéines du lactosérum. G' : symboles pleins ; G'' : symboles vides).

La figure 4.9 présente les spectres mécaniques obtenus pour ces trois gels ; on confirme bien l'impression visuelle. Nous voyons que le module de stockage G' du gel contenant des protéines du lactosérum (MC) est une fois et demie supérieur à celui du gel d'amidon de maïs seul (M) et que le module de stockage du gel contenant du caséinate de sodium (MS) est cinq fois plus faible. Toutefois, les valeurs des modules G' étant nettement plus élevées que les valeurs de G'' , ces trois systèmes ont bien un comportement rhéologique de type gel, même si celui contenant du caséinate de sodium ne supporte pas son propre poids.

Ces exemples soulignent la variété des comportements rhéologiques que l'on peut obtenir simplement avec un type d'amidon en le chauffant à différentes

températures et sous différentes conditions d'agitation ou en le mélangeant avec différents ingrédients. Le parallèle entre le traitement des produits agro-alimentaires à l'échelle de la cuisine et à l'échelle industrielle existe aussi bien dans la composition de la recette que dans la méthode de cuisson ou de stockage intermédiaire lorsque l'on laisse reposer une pâte par exemple. De même, l'individu qui conduit un procédé industriel et le cuisinier qui prépare un plat possèdent très souvent une connaissance (ou plutôt une expertise) difficile à traduire en termes rationnels.

3. La stabilisation de systèmes dispersés et le rôle des polyosides

De très nombreux produits alimentaires sont des systèmes polyphasiques : suspensions de particules solides, émulsions ou mousses. Dans les cas des émulsions ou des mousses, la stabilisation vis-à-vis du phénomène de coalescence (rupture des interfaces) est assurée par la présence de tensio-actifs de petite taille (phospholipides comme les lécithines, monoglycérides et dérivés, esters d'acides gras) ou de nature macromoléculaire comme les protéines. Ces tensio-actifs s'organisant à l'interface entraînent une diminution de la tension interfaciale et surtout une structuration de l'interface et le renforcement des propriétés mécaniques de celle-ci. Le plus souvent, la taille des éléments dispersés, particules, globules gras ou bulles de gaz, est largement supérieure au micromètre. Il ne s'agit donc pas de particules de nature colloïdale au sens strict, c'est-à-dire susceptibles d'être maintenues en suspension sous l'effet de l'agitation thermique. Une structuration du milieu est donc nécessaire pour éviter les phénomènes de sédimentation ou de crémage.

Dans certains cas, la fraction volumique de la phase dispersée est telle que les bulles ou les gouttelettes sont organisées en réseau compact, prenant une forme non sphérique. C'est le cas de la mayonnaise où la fraction volumique d'huile représente près de 80 %. Le réseau formé par les gouttelettes, dont le diamètre moyen est typiquement de quelques micromètres, stabilise par lui-même le milieu, les protéines pouvant également créer des ponts entre les gouttelettes d'huile. Dans tous les cas où la fraction volumique de phase dispersée est plus faible, des épaississants ou des gélifiants sont utilisés dans la phase continue.

Nous présentons ci-après deux cas simples illustrant le rôle des polyosides sur la stabilisation de suspensions : celui des boissons de type gels « fluides » et celui des sauces salades.

3.1. Les propriétés des gels fluides

Les boissons fruitées contenant de la pulpe sont habituellement instables. Les particules sédimentent au repos, plus ou moins rapidement en fonction de leur taille. L'utilisation de certains polyosides permet de structurer la phase continue de façon à maintenir les particules en suspension tout en gardant au produit une

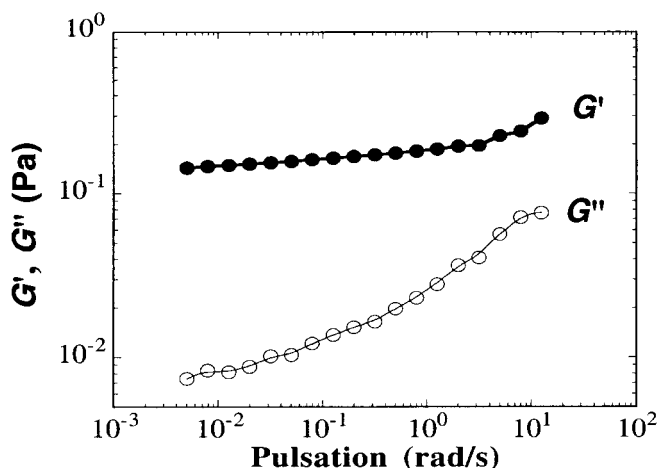


Figure 4.10 : Comportement viscoélastique en régime harmonique d'un gel fluide (mélange alginates/pectines Flanogen 0,07 %, pH : 3,1 ; Michon et al., 1999).

fluidité suffisante pour être versé et bu comme un jus de fruit classique. Des produits nouveaux sont ainsi apparus, constitués d'une phase liquide comparable à celle d'une boisson aromatisée limpide dans laquelle sont dispersés en suspension quelques morceaux de pulpe de grande taille (quelques millimètres) ou même des morceaux de gels, eux-mêmes aromatisés et colorés.

De tels produits, dont le marché se développe depuis quelques années, sont parfois qualifiés de « gels fluides ». La caractérisation de ces gels fluides, et donc la quantification des propriétés fonctionnelles des agents de texture employés pour les obtenir, nécessite l'utilisation de techniques sensibles, adaptées au faible niveau de contrainte concerné.

La figure 4.10 montre un spectre en fréquence, réalisé sur un gel fluide à l'aide d'un viscoélastimètre muni d'une géométrie de type Couette. Il s'agit d'un mélange alginates/pectines à la concentration totale de 0,07 %. Le produit une fois versé dans le corps de mesure a été laissé environ 7 h 30 au repos avant la mesure. L'existence du réseau gélifié est bien mise en évidence. L'allure du spectre correspond à ce qui est classiquement observé pour un gel physique, G' est largement supérieur à G'' et très peu dépendant de la fréquence. La structure du milieu est toutefois extrêmement ténue puisque le niveau de module atteint est de l'ordre de 0,15 Pa. Le produit reste par ailleurs très facilement « versable », une mesure des propriétés d'écoulement conduit à une viscosité apparente d'environ $8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ à 100 s^{-1} . Quand le produit est versé, il subit un cisaillement qui détruit partiellement sa structure, mais une fois l'écoulement stoppé, la structure de réseau se reforme quasi instantanément et elle continue ensuite de se renforcer progressivement au cours du temps comme le montre la figure 4.11. Cette

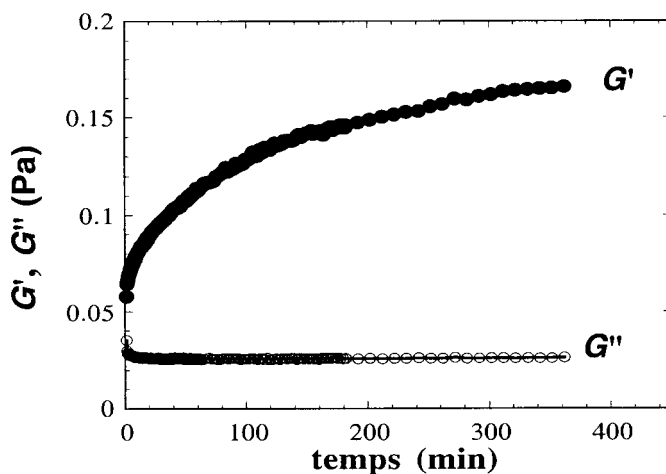


Figure 4.11 : Évolution de G' , G'' au repos pour un gel fluide (mélange alginates/pectines Flanogen 0,07 %, pH : 3,1 ; pulsation $1 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, amplitude de déformation : 20 % ; Michon et al., 1999).

propriété de cicatrisation rapide du réseau permet d'assurer le maintien des particules en suspension.

Si l'on soumet le produit à un cisaillement à vitesse constante faible ($0,05 \text{ s}^{-1}$), le réseau gélifié est progressivement mis sous tension jusqu'à sa rupture. La courbe contrainte-déformation correspondante permet ainsi de quantifier les propriétés à la rupture du réseau formé. Dans l'exemple de la figure 4.12, celle-ci se produit pour une contrainte de 0,77 Pa et une déformation d'environ 110 % ($\gamma_{\text{rup}} = 1,07$). Avant rupture, comme le montrent les mesures en régime harmonique, le comportement élastique du produit domine ($G' \gg G''$, déphasage $< 10^\circ$). La rupture du gel est nette.

Au cours de l'évolution du produit au repos, les propriétés à la rupture se renforcent, contrainte et déformation à la rupture augmentent. Le niveau de contrainte à la rupture (σ_{rup}), parfois qualifié de seuil de rupture « statique », permet d'estimer la capacité du réseau à résister aux contraintes qu'exercerait une particule en suspension dans le milieu. Si l'on considère une particule sphérique de rayon R , dont la différence de densité avec le milieu est $\Delta\rho$, la particule exerce une force égale à $4\pi R^3 \Delta\rho \cdot g/3$, la contrainte limite exerce sur la particule une force égale à $\sigma_{\text{rup}} \cdot \pi R^2$. La taille maximale que peut avoir une particule restant en suspension est donc : $R = 3 \cdot \sigma_{\text{rup}} / 4 \cdot \Delta\rho \cdot g$. Ainsi un gel fluide présentant un seuil de rupture de 0,8 Pa permettrait de maintenir en suspension des bulles d'air d'environ 60 μm .

De tels gels fluides peuvent être obtenus par la mise en œuvre de polysides gélifiants utilisés seuls comme la gomme gellan ou à partir de mélanges de polymères comme les mélanges alginates/pectines présentés ici. Les

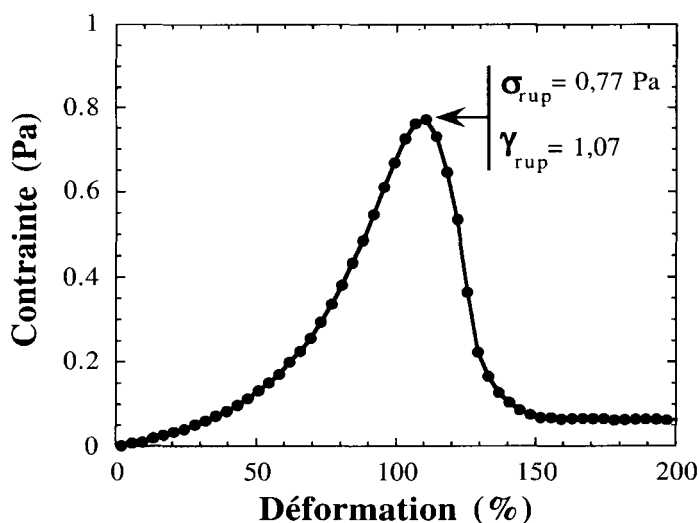


Figure 4.12 : Essai à la rupture d'un gel fluide (mélange alginates/pectines Flanogen 0,07 % ; pH : 3,1). Évolution de la contrainte en fonction de la déformation au cours d'un cisaillement à $0,05 \text{ s}^{-1}$ (Michon *et al.*, 1999).

concentrations utilisées sont faibles (inférieures à 0,1 %) pour conserver une viscosité faible lors de l'écoulement. Ils sont en général fabriqués en cisillant le gel au cours de la gélification. La structure de ces gels n'a pas encore été étudiée de manière précise, mais il est probable que la structure formée implique l'existence de microgels et/ou de microséparation de phases.

3.2. La stabilisation des sauces salades

Les sauces salades ont connu un développement important ces dernières années. Ce sont des émulsions huile dans eau comme les mayonnaises, mais elles contiennent une fraction volumique d'huile plus réduite que ces dernières : 40 %, voire 30 % ou moins encore pour des sauces dites « allégées ». Dans la plupart des produits commerciaux, les gouttelettes d'huile sont de taille supérieure au micromètre : suivant les cas, le diamètre moyen peut varier de quelques micromètres à 50 micromètres. Les interfaces sont souvent stabilisées par des protéines qui, en même temps qu'un rôle tensio-actif, confèrent au film interfacial une résistance mécanique lui permettant de résister à la coalescence. Dès lors, le principal risque d'instabilité est donc le crémage que l'on prévient par l'ajout de stabilisants (épaississants ou gélifiants) à la phase continue aqueuse.

La gomme xanthane est l'un des principaux biopolymères utilisé pour stabiliser ce type de produit. Ce pouvoir stabilisant de la gomme xanthane est classiquement associé à la capacité qu'aurait la macromolécule de s'organiser en réseau et de

créer au sein de la phase continue un seuil d'écoulement qui empêcherait la remontée des gouttelettes d'huile. Les concentrations usuelles sont de l'ordre de 0,05 %. Or, nous avons vu (§ 1.2, Fig. 4.3) qu'à ces concentrations les solutions de xanthane ne présentent pas de seuil d'écoulement, même si la viscosité au plateau newtonien à basse vitesse est élevée.

De fait, cette viscosité apparente « au repos » très élevée apportée à la phase continue par le xanthane stabilise le produit puisqu'elle entraîne un fort ralentissement du crémage. Cependant, même si le produit semble rester homogène quelques jours, cela ne pourrait en soi assurer la stabilité du produit pendant plusieurs mois. Une autre explication est donc à trouver puisque, si l'on réalise une courbe d'écoulement d'une sauce salade (Fig. 4.13), on observe bien une tendance vers un seuil d'écoulement. Il s'agit ici d'un produit commercial courant, à 30 % d'huile, stabilisé par de la gomme xanthane. La caractérisation a été faite à l'aide d'un viscosimètre à contrainte imposée équipé d'une géométrie cône-plan. Le produit a été faiblement précisailé après sa mise en place dans l'entrefer ($10 \text{ s à } 5 \text{ s}^{-1}$), il ne présente ensuite pas de propriété thixotrope marquée. Chaque point de la courbe d'écoulement est obtenu par une succession de fluage jusqu'à l'équilibre. Il est à noter que le domaine des faibles contraintes ou vitesses de cisaillement ($< 0,01 \text{ s}^{-1}$) n'a pas pu être exploré du fait de l'existence de phénomènes de glissements. Néanmoins, la représentation en échelle logarithmique, par la concavité de la courbe contrainte-vitesse tournée vers le haut, met clairement en évidence la tendance vers un seuil d'écoulement qui se situerait entre 1 et 2 Pa et qui traduit l'existence d'un réseau ténu au sein du milieu.

L'origine de ce seuil d'écoulement trouve son explication dans le rôle que joue la gomme xanthane sur les gouttelettes dispersées. Le biopolymère n'a en effet pas d'affinité pour la surface des gouttelettes et sa présence en concentration suffisamment élevée dans la phase continue entraîne la floculation des gouttelettes par phénomène de déplétion. Ce phénomène, bien connu de la physique des colloïdes, est particulièrement spectaculaire dans le cas de la gomme xanthane (voir par exemple les travaux de Cao *et al.* en 1990 sur des émulsions modèles ou ceux de Parker *et al.* en 1995 sur la sauce salade). Le phénomène de déplétion entraîne la formation d'un réseau floculé continu qui suffit à stabiliser le milieu vis-à-vis du crémage pendant la durée de vie du produit. Ce réseau peut être mis en évidence par l'observation microscopique du produit. La figure 4.14 est une représentation schématique réalisée à partir de l'observation sous microscope d'une sauce à 40 % d'huile, le diamètre moyen des gouttelettes est de l'ordre de $40 \mu\text{m}$.

Si une telle émulsion est soumise à une centrifugation à faible vitesse (quelques 100 g), on voit apparaître un front de séparation net entre une phase supérieure contenant les gouttelettes et une phase inférieure beaucoup plus claire. Il ne semble pas qu'il s'agisse d'un crémage classique régit par la loi de Stokes où les plus grosses particules remonteraient plus rapidement que les petites. Ce qui est observé correspond au tassement du réseau formé par les gouttes floculées.

Pour ce qui concerne l'utilisation du produit, il ne suffit pas que celui-ci soit stable donc homogène sans qu'il soit besoin de l'agiter, il faut encore qu'il soit « versable ». De ce point de vue, un seuil d'écoulement de l'ordre de 1 ou quelques

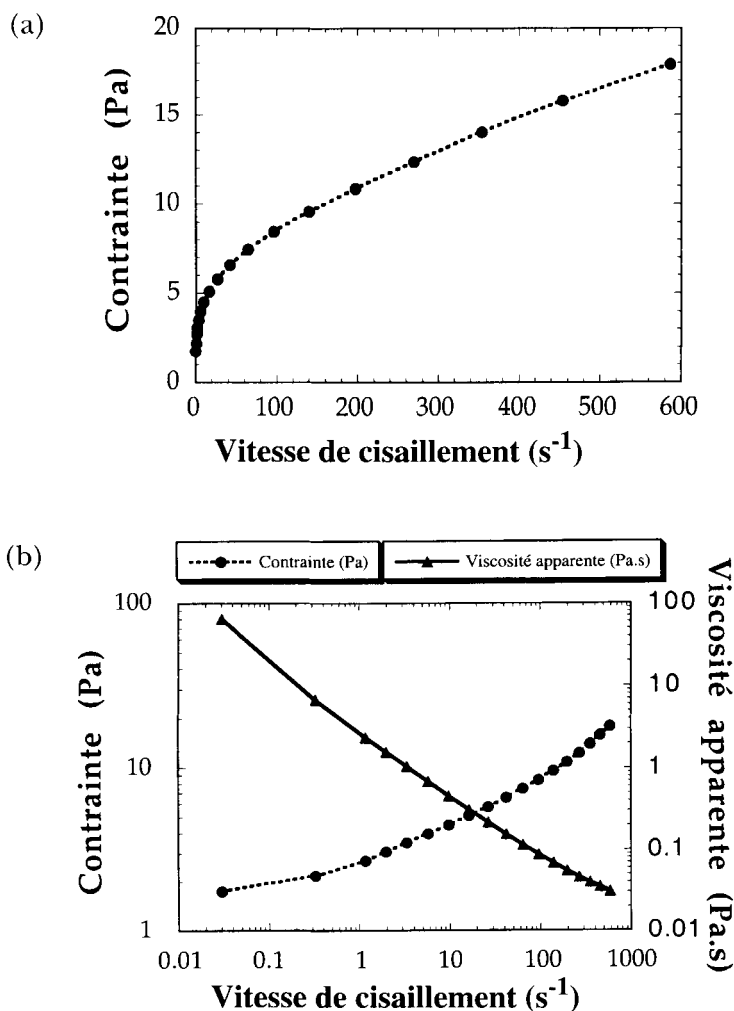


Figure 4-13 : Courbe d'écoulement d'une sauce salade à 30 % d'huile. Mesure réalisée à 25 °C, en point par point à l'aide d'un viscosimètre à contrainte imposée équipé d'une géométrie cône-plan. (a) Représentation contrainte-vitesse de cisaillement en échelle linéaire. (b) Représentation contrainte ou viscosité apparente-vitesse de cisaillement en échelle logarithmique.

Pa est largement dépassé lorsque le produit est versé et, au-delà du seuil, le produit présente un caractère rhéofluidifiant prononcé. Dans l'exemple choisi (Fig. 4.13 b), l'indice de comportement (exposant de l'équation en puissance, voir Chap.1) est de l'ordre de 0,25. La gomme xanthane, par le caractère rhéofluidifiant marqué qu'elle confère à la phase continue, est pour une large part

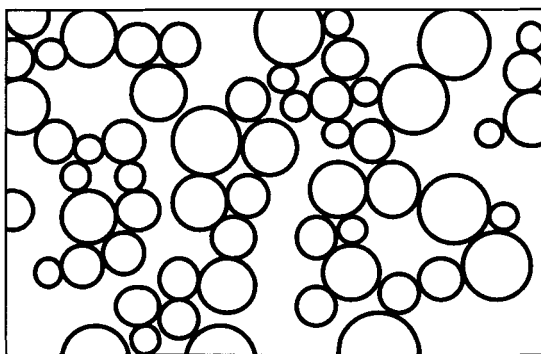


Figure 4.14 : Représentation schématique de l'état floculé d'une sauce salade à 40 % d'huile, d'après une micrographie. Diamètre moyen des gouttes : environ 40 μm .

responsable de cette bonne « versabilité » du produit. Si l'on estime que la vitesse de cisaillement caractéristique de l'écoulement quand le produit est versé est de l'ordre de 100 s^{-1} , la viscosité apparente de la sauce est alors de $0,1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ pour l'exemple pris (Fig. 4.13 b). La sauce s'écoule donc facilement. Au contact de la surface sur laquelle elle est versée, l'écoulement se ralentit, ceci de façon d'autant plus marquée que le comportement de la sauce est rhéofluidifiant. La viscosité apparente redevient très élevée dès que la vitesse de cisaillement diminue. Le seuil d'écoulement retrouvé au repos assure le « pouvoir nappant » de la sauce. Si l'on estime la contrainte exercée par le produit sous son propre poids à ρgh , le produit cesse de s'écouler pour une hauteur h telle que cette contrainte est inférieure au seuil d'écoulement, soit ainsi environ $0,1 \text{ mm}$ pour une contrainte seuil de 1 Pa .

Conclusion

Comme nous l'avons souligné en introduction, la rhéologie est essentielle à la caractérisation des denrées alimentaires et à la compréhension des modifications qu'elles subissent au cours des processus de transformation. Ce besoin explique l'essor spectaculaire pris dans ce secteur d'activité par cette discipline, non seulement au niveau de la recherche mais aussi au niveau du contrôle industriel.

L'extrême complexité des systèmes alimentaires fait que ceux-ci doivent être souvent caractérisés par un ensemble de méthodes. Les exemples présentés ici pour des systèmes fluides et semi-fluides montrent bien la nécessité de combiner les mesures viscosimétriques pour évaluer les propriétés d'écoulement et les caractérisations viscoélastiques à très faible déformation. La structure des systèmes solides tels que les gels ne peut être caractérisée qu'à très faible déformation ; ce sont donc leurs caractéristiques viscoélastiques qui seront évaluées. De nombreux

autres systèmes alimentaires présentent des comportements encore plus complexes et nous ne les avons pas évoqués ici.

La rhéologie intervient donc dans les différents domaines évoqués dans l'introduction, notamment pour la caractérisation des matières premières et produits semi-finis (systèmes dispersés), l'appréciation de la valeur industrielle d'une matière première ou des propriétés fonctionnelles d'un constituant alimentaire, la description des modifications de structure d'un milieu au cours d'un processus de transformation. Il est toutefois un domaine où la rhéologie n'apporte qu'une réponse partielle aux questions posées. Il s'agit de celui de l'appréciation de la texture des aliments. Ce qui est généralement recherché dans ce cas, c'est de connaître les relations entre grandeurs rhéologiques et analyse sensorielle dans le but ultime de prédire celles-ci. Cette démarche n'a pas alors pour objectif de comprendre les mécanismes physiologiques de la perception d'un aliment, mais plutôt de fournir des critères objectifs (en l'occurrence rhéologiques) permettant de savoir si le produit correspond à un cahier des charges sensoriel donné. Si dans l'absolu, une mesure physique objective, en l'occurrence la viscosité, peut remplacer l'intervention de dégustateurs pour caractériser la consistance de produits fluides, il reste que, pour de très nombreux descripteurs sensoriels (comme crémeux, onctueux par exemple), souvent multidimensionnels, la démarche est extrêmement complexe et les nombreuses tentatives n'ont rencontré qu'un succès limité.

Il est évident que les quelques exemples présentés dans ce chapitre ne reflètent qu'une part infime des applications de la rhéologie dans la caractérisation des denrées alimentaires et de leurs transformations. On trouvera dans les ouvrages et publications cités en référence des détails sur un grand nombre d'autres exemples (voir par exemple, *Le Technoscope de Biofutur*, n° 167-168, 1997).

Références

- Clark A.H., Ross-Murphy S.B. 1987. Structural and mechanical properties of biopolymer gels, *Adv. Polym. Sci.* 83, 57-192.
- Cao Y., Dickinson E. A., Wedlock D.J., 1990. Creaming and flocculation in emulsions containing polysaccharide, *Food Hydrocolloids* 4(3), 185-195.
- Doublier J.-L., Llamas G., Le Meur M., 1987. A rheological investigation of cereal starch pastes and gels. Effect of pasting procedures, *Carbohydr. Polymer* 7, 251-275.
- Doublier J.-L., Cuvelier G., 1996. Gums and hydrocolloids: Functional aspects, in Eliasson A.C. ed., *Carbohydrates in Food*, Marcel Dekker, Inc., New York, 283-318.
- Fernandes P.B., Gonçalves M.P. Doublier J.-L. 1991. A rheological characterization of the κ -carrageenan/galactomannan mixed gels, *Carbohydr. Polymers* 16, 253-274.

- Giboreau A., Cuvelier G., Launay B. 1994. Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties, *J. Texture Studies* 25, 119-137.
- Michon C., Cuvelier G., Aubrée E., Launay B., 1999. Caractérisation rhéologique de gels fluides aux petites déformations et à la rupture, 34^e congrès du GRF, Paris, *Les Cahiers de Rhéologie* 16(3), 46-53.
- Parker A., Gunning P.A., Ng K., Robins M.M., 1995. How does xanthan stabilize salad dressing?, *Food Hydrocolloids* 9(4), 333-342.



Du magma à la neige

P. Cousot¹, C. Ancey²

La surface de la Terre est constituée essentiellement d'un gaz et d'un liquide relativement simples : l'air et l'eau. Ces deux fluides sont si peu visqueux (environ $1,8 \cdot 10^{-5}$ Pa·s pour l'air et 10^{-3} Pa·s pour l'eau à 20 °C) que la plupart des écoulements naturels terrestres sont turbulents. L'étude des écoulements de tels fluides repose donc souvent sur des modèles numériques sophistiqués. Ces écoulements jouent un rôle fondamental dans divers domaines tels que l'hydraulique, la météorologie, l'aéronautique, ou encore l'industrie maritime. Sous la croûte terrestre, on trouve en revanche des matériaux de plus en plus denses et visqueux (magmas) au fur et à mesure que l'on se rapproche du centre de la Terre. En même temps la température augmente, ce qui permet tout de même à ce magma de s'écouler lentement. La croûte terrestre est formée de magmas rigidifiés à basse température (relativement aux températures internes). Parfois, le magma s'épanche plus ou moins violemment à la surface de la croûte terrestre : ce sont les éruptions volcaniques. Les divers écoulements d'air et d'eau érodent ensuite progressivement cette croûte. C'est lors de phénomènes d'érosion de grande ampleur que l'on rencontre à nouveau des mouvements relativement rapides de matériaux denses : déplacements de dunes de sable, éboulements, écroulements, écoulements pyroclastiques, glissements de terrain, effondrements sous-marins.

Ces divers mouvements sont extrêmement complexes car ils mettent la plupart du temps en jeu une forte concentration de grains dans un fluide interstitiel. Pourtant il est important pour les géologues ou pour les ingénieurs de terrain de connaître les propriétés des matériaux impliqués afin de prédire ou de comprendre les écoulements. Nous passons d'abord en revue de façon plus détaillée l'origine de ces divers phénomènes ainsi que les enjeux de leur étude. Puis nous nous intéressons successivement à trois écoulements très différents : les laves torrentielles, les laves volcaniques, et les avalanches.

¹ Laboratoire des Matériaux et des Structures du Génie Civil (UMR113 LCPC-ENPC-CNRS), 2 Allée Kepler, 77420 Champs sur Marne.

² Unité de Recherche « Érosion Torrentielle, Neige et Avalanches », Cemagref Domaine Universitaire, B.P. 76, 38402 St-Martin-d'Hères Cedex.

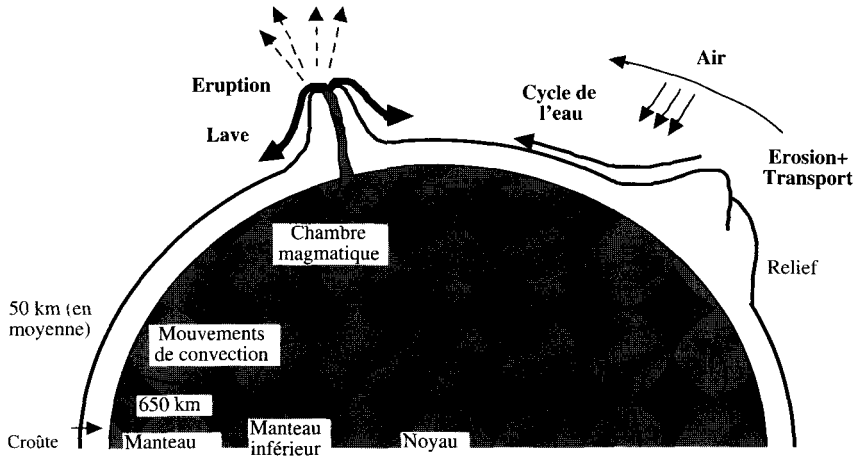


Figure 5.1 : Schéma de principe de l'origine des écoulements naturels de fluides complexes. Les mouvements internes du globe terrestre provoquent des déformations de la surface et des épanchements de magma. Le relief est constamment façonné et érodé par le cycle de l'eau et les mouvements d'air, ce qui provoque divers types d'écoulements à surface libre de suspensions.

1. Les différents types d'écoulement de fluide naturel et leurs enjeux

La partie externe (sur une épaisseur d'environ 500 km) du globe terrestre (asthénosphère) est formée de magmas animés de mouvements de convection (Fig. 5.1). Ces mouvements sont lents à notre échelle, cependant ils conditionnent les grandes évolutions géologiques de la surface de la Terre. Au-dessus de ce manteau se trouve, sur une épaisseur variant de 70 à 250 km, la lithosphère comprenant la croûte et la partie supérieure du manteau, essentiellement constituée de magmas refroidis, c'est-à-dire des roches. Des éléments de cette croûte peuvent être entraînés plus ou moins indépendamment à cause des mouvements de convection du manteau sur lequel ils reposent, ce qui donne lieu à la dérive des continents, aux tremblements de terre, et à la formation des massifs montagneux. De plus, des ouvertures peuvent se créer entre ou au sein de ces plaques, au travers desquelles du magma en fusion remonte et s'épanche à la surface du globe, donnant lieu aux éruptions volcaniques. Ces éruptions prennent diverses formes, allant de la coulée de lave liquide sur les flancs des volcans à l'éruption explosive de cendres projetées à plusieurs dizaines de kilomètres d'altitude. L'ensemble de ces phénomènes contribue à sans cesse remodeler le relief de la croûte.

En parallèle, ce relief subit une érosion liée aux mouvements d'air et d'eau en présence de la gravité. Le cycle de l'eau est précisément la cause directe de plusieurs types d'écoulements de fluides naturels complexes. Le ruissellement et l'infiltration de l'eau dans les sols déstabilisent les particules solides ou des groupements de particules, ce qui donne lieu au transport solide en rivière, aux

Tableau 5.1 : Principaux écoulements naturels des fluides complexes du globe terrestre.

Phénomène	Origine	Matériau	Vitesse (ordre de grandeur)	Enjeu
Magmas subcrustaux	Convection interne	silicates fondus, cristaux	$10 \text{ cm} \cdot \text{an}^{-1}$	- formations géologiques - évolution des chambres magmatiques
Glaciers, larges masses de glace	Déformation et/ou transformation de la glace	glace, eau (roches)	$1 \text{ m} \cdot \text{an}^{-1}$	- variations du climat - avalanches de glace, ruptures de poche d'eau
Mouvements sous-marins	Érosion et/ou liquéfaction	eau, limon, sable, roches	$10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- formations géologiques - raz de marée
Laves volcaniques	Remontée magmatique et épanchement	silicates fondus, cristaux, composés volatils	$1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- formations géologiques - contrecarrer l'écoulement dans les zones habitées
Avalanches	Rupture du manteau neigeux	cristaux de glace, eau, air	$10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- déclenchement - zones à risque
Écoulements pyroclastiques, déferlantes	Éruption volcanique ou effondrement du flanc d'un volcan	air, cendres, roches	$100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- formations géologiques - prédiction des zones à risque
Laves torrentielles	Érosion et pluie intense	eau, argile, sable, roches	$1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- prédiction des zones à risque - impact sur les ouvrages
Lahars	Reprise des cendres par la pluie, rupture d'une poche d'eau ou fusion d'un glacier lors d'une éruption	eau, cendres, roches (argiles)	$10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	idem
Éboulements en masse	Rupture	air, roches (argiles)	$10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- prédiction des zones à risque
Transport solide en rivière	Érosion du lit et des berges, ou plus globalement du bassin versant	eau, roches	$1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	- influence sur les crues - comblement des bassins de retenue ou des estuaires - afouillement (stabilité des ouvrages)

glissements de terrain, aux coulées de boue, etc. Les transformations et le stockage de l'eau peuvent aussi être à l'origine d'autres types d'écoulements tels que les avalanches ou les mouvements de glaciers.

Les principaux écoulements naturels de fluides complexes sont décrits dans le tableau 5.1. Pour chacun d'eux, on présente successivement l'origine de l'écoulement, un ordre de grandeur de sa vitesse (pendant la phase principale de l'écoulement) et les enjeux pratiques de l'étude de cet écoulement.

Les mouvements de glacier et de magma ainsi que les mouvements sous-marins se produisent à grande échelle mais leur échelle de temps est très supérieure à la durée de vie d'un homme ou bien les actions possibles de l'homme n'ont pratiquement aucun effet sur ces phénomènes. Ceux-ci font donc surtout l'objet d'études (par des géologues ou des géophysiciens) ayant pour but de comprendre les mécanismes des formations géologiques. Au contraire les avalanches, les laves torrentielles, les laves volcaniques, les écoulements pyroclastiques, les lahars, etc., sont susceptibles de causer des dégâts ou de faire des victimes. En pratique on cherche donc à empêcher que ceux-ci se produisent (prévention) ou à se protéger contre leurs conséquences catastrophiques (protection). Dans ce cadre, outre des géologues, des ingénieurs ou techniciens de bureaux d'étude ou de services techniques de l'état cherchent à comprendre ou circonscrire ces phénomènes.

2. Les laves torrentielles

2.1. Une catastrophe naturelle

« Dans un grondement de tonnerre, un mur noir apparût soudain au détour du canyon. Le torrent s'emplit d'un mélange de boue et de rochers s'entrechoquant avec fracas. Cette masse visqueuse dévalait la pente en transportant d'énormes blocs posés à sa surface. Parvenu dans la vallée, le torrent déborda. La lave torrentielle se répandit sur le cône de déjection, emportant au passage maisons et voitures. Enfin, comme essoufflé, le mélange boueux et rocaillieux vint s'arrêter mollement dans des pâturages. La lave formait maintenant des lobes épais qui couvraient les champs comme une sauce au chocolat nappant un gâteau. Après quelques jours, la lave torrentielle asséchée allait maintenant se pétrifier tel un béton grossier. »

Ce texte inspiré de celui de Johnson et Rodine (1984) met en valeur les principales caractéristiques pratiques des laves torrentielles. Ce type de phénomène se produit couramment dans les régions montagneuses, le plus souvent à la suite de violents orages. L'eau qui s'écoule dans le torrent érode son lit et provoque des glissements de berges de plus ou moins grande ampleur. Le flot se charge alors progressivement en matériaux fins puis en cailloux et en rochers, et ce sont finalement des vagues de un à plusieurs mètres de haut et d'un volume de mille à plusieurs centaines de milliers de mètres cubes qui débouchent dans les vallées, à des vitesses de quelques mètres par seconde (Figs. 5.2 et 5.3). Les pays les plus touchés par ces phénomènes sont la Chine, le Japon, les États-Unis et les pays alpins. Un phénomène apparenté est celui des lahars : il s'agit alors d'un mélange de cendres et d'eau qui s'écoule sur les flancs des volcans. Ces lahars sont très localisés dans le monde mais ils provoquent des dégâts considérables. Ces dernières années, les villages à plusieurs dizaines de kilomètres autour du mont Pinatubo (Philippines) ont été submergés par de telles coulées et les populations en sont réduites à construire de très longs et dérisoires barrages en matériau naturel pour freiner leur avance.

Connaître et comprendre les caractéristiques des écoulements de laves torrentielles susceptibles de se produire dans un torrent représente un enjeu



Figure 5.2 : La lave torrentielle du Saint-Antoine en 1987 a submergé la zone industrielle de Modane.



Figure 5.3 : Dans la vallée de la Xiaojiang River en Chine, les dépôts de plus de 10 mètres d'épaisseur, résultant de laves torrentielles en provenance des divers torrents affluents de cette rivière, s'étendent sur des dizaines de kilomètres.

important dès lors qu'il y a des habitations ou des voies de communication à proximité. Depuis la fin du siècle dernier, en France, le travail de protection et de lutte contre ces phénomènes est assuré par les ingénieurs et techniciens des

Services de Restauration des terrains de montagne (plus de 30 personnes réparties dans les départements des Alpes et des Pyrénées). Les techniques qu'ils utilisent sont longtemps restées essentiellement empiriques ou inspirées des connaissances classiques de l'hydraulique à surface libre (adaptée aux écoulements d'eau). Or la nature et les écoulements du matériau constitutif des laves torrentielles sont tout à fait différents de ceux de l'eau claire. Une approche mécanique plus complète, telle qu'elle est développée actuellement dans plusieurs laboratoires, basée notamment sur la connaissance de la loi de comportement du matériau, constitue un progrès important, même si de nombreuses difficultés subsistent quand on doit modéliser des phénomènes naturels. Elle doit permettre à terme de déduire plus sûrement les caractéristiques des écoulements éventuels, de déterminer la forme ou la résistance des ouvrages de correction torrentielle à construire dans le lit des torrents qui s'érodent rapidement, les dimensions des ouvrages destinés à canaliser les laves torrentielles, et de prédire les zones à risque.

2.2. Des grains de toutes tailles

De tels mouvements rapides de mélanges boueux (au sens large) de consistance et de structure très voisines se rencontrent également dans d'autres domaines : effondrements ou glissements sous-marins, vases mobilisées par des vidanges de barrage, boues de forage, boues résiduaires, charbon liquide. Dans tous ces cas, on a affaire à des écoulements de fluides composés de trois ingrédients principaux : un liquide (essentiellement de l'eau), des particules solides très fines (colloïdales) et de grosses particules solides. Suivant la quantité relative de chacun de ces trois composants, le comportement mécanique du mélange peut varier considérablement.

La caractéristique commune des fluides présentés ci-dessus est que leur concentration solide (rapport du volume occupé par le solide et du volume total eau + solide) est très élevée : pour les laves torrentielles, elle atteint couramment 85 %. Ce résultat est à rapprocher de la fraction solide maximale d'un mélange ordonné de sphères rigides de même taille : 74 %, et de celle d'un mélange désordonné : 60 à 64 %. À ces concentrations, le mélange de sphères est un solide, sauf si on parvient à abaisser la fraction solide, auquel cas on peut le faire s'écouler. Il s'agit alors du phénomène bien connu de dilatance au sein des matériaux granulaires : pour pouvoir bouger les uns par rapport aux autres, les couches de grains, qui étaient auparavant encastrées et imbriquées comme deux massifs montagneux retournés l'un sur l'autre, doivent s'écarter quelque peu, ce qui a pour effet de diminuer légèrement la concentration solide moyenne. Comparativement, la concentration courante d'une lave torrentielle, dont les éléments solides sont disposés « en vrac » au sein d'un fluide qui ne peut pratiquement pas se dilater, apparaît étonnamment élevée, au point qu'il est surprenant qu'un tel matériau parvienne à s'écouler aussi rapidement.

En fait la principale explication de ce phénomène réside dans « l'étendue granulométrique » des particules solides : celles-ci ont un diamètre qui va du dixième de micromètre (10^{-7} m) à quelques mètres, toutes les classes

intermédiaires étant à peu près également représentées. La différence de concentration solide maximale obtenue entre un mélange à granulométrie resserrée (un seul diamètre) et un mélange à granulométrie étendue s'explique par la remarque suivante : lorsque la granulométrie est étendue, dans les vides interstitiels au milieu d'un petit groupe de gros grains entassés, on peut encore placer quelques grains plus petits, et ainsi de suite jusqu'à des tailles de l'ordre du micromètre. Ces vides interstitiels ne peuvent en revanche pas être comblés par des grains de même taille que les grains initiaux. Finalement, dans un mélange de particules solides à granulométrie étendue, on colmate sans cesse, par des particules plus petites, les trous entre les particules plus grosses, ce qui explique la grande différence de volume solide que l'on peut finalement placer dans un volume global donné.

2.3. Et pourtant elles coulent

Pour comprendre maintenant comment un mélange aussi concentré peut en outre s'écouler rapidement, il nous faut entrer plus profondément dans sa structure interne. Pour cela supposons que les trois composants principaux ont été séparés³ et que nous reformions le mélange en ajoutant d'abord les particules fines dans l'eau. Ces particules (colloïdales) sont telles que, plongées dans l'eau, elles peuvent exercer des efforts significatifs (attractions ou répulsions) les unes sur les autres à des distances qui peuvent être grandes devant leur diamètre. Lorsque la concentration en particules solides de ce type dans l'eau est suffisamment importante, on obtient un réseau d'interactions relativement fortes qui s'étend à travers tout le mélange. Ce réseau forme en quelque sorte l'armature du fluide. Pour le faire s'écouler il faut exercer des efforts suffisants pour briser cette armature. C'est ce que l'on appelle le seuil de contrainte du fluide (*cf.* Chap. 1). Ce seuil de contrainte (τ_c) joue un rôle fondamental dans l'étude des écoulements de lave torrentielle, nous reviendrons en détail sur ce point plus loin. Examinons pour l'instant le comportement de ce mélange boueux fin lors d'un cisaillement. Lorsque l'armature a été brisée, deux particules initialement voisines se trouvent inexorablement éloignées l'une de l'autre (à moins qu'elles ne soient sur une même ligne de courant). Le lien qu'elles formaient ne sera pas rétabli mais elles rencontreront sur leur chemin d'autres particules auxquelles elles pourront se lier, au moins momentanément. Par conséquent, si après un temps quelconque on arrête brutalement l'écoulement, les particules voisines à cet instant peuvent

³ En fait la limite entre particules colloïdales et particules non colloïdales ne peut pas être simplement ramenée à un diamètre critique. D'une part parce qu'il n'y a pas évanescence pure et simple des interactions colloïdales au-delà d'un diamètre critique, mais disparition progressive lorsque le diamètre augmente. D'autre part parce que, pour certains écoulements, ces interactions colloïdales peuvent devenir négligeables du point de vue des dissipations d'énergie associées par rapport aux effets de l'inertie ou aux effets hydrodynamiques (cisaillement du liquide interstitiel). De ce fait, il faudrait, pour être complet, préciser les caractéristiques des écoulements qui nous intéressent pour préciser la limite entre ces deux catégories de particules.

Encadré 5.1. Analyse des dépôts et seuil de contrainte

Le seuil de contrainte représente un paramètre fondamental de la loi de comportement du matériau constitutif des laves torrentielles à plusieurs titres. D'abord parce qu'il intervient au sein de la loi de comportement et que sa valeur représente une part importante des efforts à mettre en jeu pour maintenir l'écoulement à des vitesses pas trop élevées comme celles des coulées naturelles. Ensuite parce qu'il caractérise l'effort minimum à fournir pour provoquer un écoulement. Ce seuil de contrainte (τ_c) permet par exemple de déduire l'épaisseur maximale (h) d'une couche uniforme de fluide (de densité ρ) pouvant rester fixe sur un plan incliné (de pente i). En effet, au repos l'équilibre des forces sur une portion de matériau s'écrit $\tau = \rho g h \sin i$ où τ est la contrainte tangentielle près du fond et g la gravité. On a ainsi écrit l'équilibre entre la force motrice due à la pesanteur et la force résistante due au contact entre le fluide et le plan. Comme, par définition, il n'y a pas écoulement tant que τ est inférieure à τ_c , la valeur maximum de h est :

$$h_0 = \frac{\tau_c}{\rho g \sin i}$$

En pratique, pour les laves torrentielles, on se demande rarement à partir de quand une quantité de matériau donnée commence à s'écouler sur une certaine pente car les mécanismes de déclenchement des laves torrentielles sont plus complexes : il mettent souvent en jeu des phénomènes de glissements de berges, et de dépôts et reprises dispersés sur l'ensemble du bassin versant. En revanche, la formule ci-dessus nous donne aussi la hauteur d'arrêt progressif d'une coulée, tant que l'inertie et la thixotropie restent négligeables. Cette dernière remarque est souvent utilisée en pratique pour déduire le seuil de contrainte du fluide arrêté après une coulée. Il faut cependant préciser que l'hypothèse de la couche uniforme est rarement valide en pratique. On trouve la plupart du temps des dépôts sous forme de « lobes » issus du débordement d'un volume limité. Mais, toujours avec l'hypothèse d'un arrêt progressif de la coulée, la forme de ces lobes peut être analysée (en théorie exactement) pour en déduire le seuil de contrainte du matériau. On peut notamment considérer que la hauteur atteinte loin du front du lobe est celle qui serait atteinte lors d'un écoulement uniforme, soit h_0 .

reformer une armature aussi solide que la structure initiale⁴, ce qui signifie qu'il faudra encore appliquer une contrainte supérieure à τ_c pour induire l'écoulement. En outre les efforts nécessaires pour entretenir l'écoulement sont en général plus élevés que le seuil de contrainte. Finalement la loi de comportement de ce mélange d'eau et de particules colloïdales s'exprime la plupart du temps sous la forme $\tau = \tau_c + f(\dot{\gamma})$ où f est une fonction croissante qui s'annule pour $\dot{\gamma} = 0$.

⁴ Ceci prendra tout de même un certain temps après l'arrêt car les particules devront se placer progressivement dans des positions les plus confortables pour elles (des minima d'énergie potentielle). Ce temps caractérise la thixotropie du matériau (*cf.* Chap. 1).

Voyons maintenant comment évolue la loi de comportement du mélange lorsqu'on ajoute les grains grossiers. Supposons que, dans le mélange ci-dessus, obtenu en ajoutant un grand nombre de particules fines dans de l'eau, on disperse quelques grains. Par définition, ces particules n'interagissent pas avec les particules fines par le biais de forces colloïdales. Par conséquent l'effet de ces grains ajoutés est simplement lié au fait qu'ils occupent un certain volume au sein du mélange. Admettons en première approximation qu'un (petit !) observateur placé à la surface de ces particules voit le mélange eau-particules fines qui l'entoure comme un fluide homogène. Alors l'effet des grains grossiers est du type « hydrodynamique » : ces grains dévient le fluide de la trajectoire optimale que celui-ci prenait en leur absence. Cela signifie que leur présence induit des dissipations d'énergie visqueuse supplémentaires par rapport à celles que l'on obtient en leur absence. Pour un fluide newtonien, la présence de particules augmente la viscosité. Pour nos mélanges boueux fins, ce sont les paramètres de la loi de comportement (τ_c et certains facteurs de f) qui augmentent avec la concentration en grains grossiers ajoutés, mais la forme de la loi de comportement ne change pas de manière significative. Les laves torrentielles qui ont un comportement de ce type, associé à une fraction significative de particules fines semblent majoritaires dans les Alpes françaises. Ceci reste vrai tant que la concentration ajoutée n'est pas trop élevée, c'est-à-dire tant que la quantité de fluide interstitiel (eau-particules fines) est suffisamment grande pour lubrifier les mouvements relatifs des grains plus grossiers⁵.

2.4. Les mélanges « granulaires »

Tout se complique quand on atteint une concentration telle que les contacts directs entre grains (fins ou grossiers) deviennent significatifs (du point de vue des dissipations visqueuses). Comme précédemment pour les grains fins dans l'eau, les particules peuvent maintenant former un réseau continu d'interactions directes, une « structure » qui doit être brisée lors d'un écoulement. Mais, alors que pour les grains fins seuls, les particules peuvent se rapprocher et s'écarter sensiblement parce qu'elles interagissent à longue distance à travers l'eau, ceci n'est plus possible lorsque les grains sont en contact. Ainsi, la formation d'une « structure » de grains en contact signifie que la densité de grains est très importante, proche d'une valeur maximale, et la rupture d'un tel réseau est alors nécessairement associée à des évolutions de la configuration des grains selon les caractéristiques de l'écoulement. Le réseau de grains peut ainsi selon les cas se contracter ou se dilater légèrement.

Les connaissances concernant les lois de comportement vraisemblablement très complexes de ces mélanges sont encore embryonnaires et rejoignent les préoccupations des chercheurs dans le domaine des milieux granulaires.

⁵ Comme pour les empilements de grains dont il était question plus haut, la concentration critique de grains ajoutés au-delà de laquelle ceci n'est plus vrai augmente lorsque la granulométrie est plus largement étalée.

De manière très générale, on sait cependant qu'aux faibles vitesses de cisaillement, le frottement entre les grains au sein du squelette granulaire prédomine et le modèle de Coulomb (qui prédit que l'écoulement a lieu lorsque la contrainte tangentielle est supérieure à une valeur proportionnelle à la contrainte normale appliquée) habituellement utilisé pour décrire le comportement des sols semble alors assez bien adapté⁶. Lorsque l'écoulement est plus rapide, les mouvements relatifs des grains peuvent être lubrifiés par le fluide interstitiel (eau avec un peu d'argile) si les grains sont suffisamment petits ; le comportement du mélange est alors celui d'un fluide newtonien de forte viscosité. Il en résulte notamment que les contraintes à appliquer pour maintenir un tel matériau granulaire en mouvement peuvent être plus faibles que celles nécessaires à sa mise en mouvement. Contrairement aux mélanges boueux ci-dessus ces coulées granulaires peuvent donc se mettre en mouvement relativement brutalement, s'écouler ensuite sur des pentes douces et s'arrêter subitement faute de l'énergie nécessaire pour maintenir à distance suffisante les grains. Il s'agit finalement d'un phénomène de liquéfaction comme on peut couramment l'observer lorsqu'on fait vibrer du sable saturé par de l'eau : le mélange semble soudain devenir liquide. Dans certains cas extrêmes (écoulements rapides, gros grains), il a aussi été envisagé de décrire le matériau comme un milieu très agité dont le comportement serait gouverné par les chocs entre particules. La théorie correspondante est la théorie cinétique des milieux granulaires, qui est une adaptation de la théorie cinétique des gaz (Encadré 5.1).

Cette différence de comportement entre mélange « granulaire » (c'est-à-dire avec une forte concentration de gros grains) et mélange boueux a d'autres effets encore plus importants en pratique. Lorsqu'une lave torrentielle rencontre un obstacle dans le lit du torrent, le front constitué d'une forte concentration de gros blocs de plusieurs mètres de diamètres est capable de défoncer littéralement l'obstacle, comme un bélier. En revanche, lorsque la lave s'étend sur le cône de déjection du torrent, laissant en général de côté le front granulaire, le corps de la lave constitué d'un mélange boueux envahit, recouvre ou contourne les habitations sans toujours les endommager sérieusement. Lors du choc avec un obstacle, une masse granulaire peut instantanément former une structure rigide comme un solide, simplement parce que les grains prennent alors appui les uns sur les autres, et c'est le train de blocs entier qui entre brutalement en contact avec l'obstacle. En revanche, comme pour tous les fluides, lorsqu'une masse boueuse rencontre un obstacle, la force transmise provient seulement de la quantité de mouvement des éléments de fluide entrant en contact avec cet obstacle. La masse de fluide qui avance derrière ne transmet des efforts que lorsqu'elle atteint l'obstacle. L'impact de l'écoulement d'un mélange granulaire est donc en général beaucoup plus grand que celui d'un mélange boueux.

De manière générale, ces connaissances sur les lois de comportement permettent d'envisager de mettre au point des modèles simplifiés ou des modèles

⁶ Notons aussi que si les grains sont suffisamment gros ou si l'écoulement est très rapide, les collisions peuvent devenir le phénomène prédominant du point de vue des dissipations d'énergie.

numériques pertinents pour prédire les caractéristiques d'éventuels écoulements de laves torrentielles dans des torrents à risque. Ainsi des modèles sont en cours de développement pour prédire les zones d'extension probables de laves torrentielles qui déborderaient sur le cône de déjection de torrents, c'est-à-dire sur les zones en général habitées du fond de la vallée. Des modèles réduits peuvent maintenant aussi être réalisés afin d'étudier des problèmes d'aménagements nouveaux pour lesquels on cherche à se prémunir du danger créé par l'éventualité de laves torrentielles (Encadré 5.2).

3. Les laves volcaniques

3.1. Le magma

Le magma, à l'origine des laves volcaniques, est un matériau à la fois varié, comme le reflète la diversité des formations géologiques superficielles, et variable dans le temps, puisqu'il passe de l'état liquide à l'état solide. Le magma est un bain de silicates ou d'aluminosilicates fondus. La structure de base de ces mélanges est un tétraèdre dont le centre est occupé par un ion silicium (éventuellement aluminium) et les sommets par des ions oxygène. La liaison Si-O est une liaison forte. Lorsque la proportion de silice est grande, les atomes d'oxygène appartiennent à plusieurs tétraèdres, formant ainsi un réseau tridimensionnel. La présence de métaux tels que du magnésium, calcium, sodium ou fer, tend à briser la continuité de ce type de réseau.

Les magmas de loin les plus fréquents sont les basaltes, les moins riches en silice, qui proviennent en général de la fusion du manteau. À l'autre extrême les rhyolites (les plus riches en silice), beaucoup plus rares, résultent en général de la fusion de l'écorce terrestre. On trouve aussi, au sein des magmas, divers composés volatils, dissous ou combinés. Ces éléments volatils (constitués d'oxygène, de chlore, d'hydrogène, de carbone, ou encore de fluor) se séparent en général sous forme gazeuse plus ou moins totalement de la phase liquide avant et durant la solidification. Certains restent toutefois partiellement piégés sous formes d'inclusions fluides ou entrent dans la composition de minéraux déterminés. Les magmas contiennent aussi des cristaux, mais les processus de cristallisation sont relativement complexes et la quantité et les caractéristiques de ces cristaux varient largement selon les évolutions thermodynamiques du système. On retiendra qu'en première approximation ces cristaux sont d'autant plus nombreux que la température du système est faible, toutes choses étant égales par ailleurs.

Le magma liquide se comporte à peu près comme un fluide newtonien dont la viscosité diminue plus ou moins exponentiellement avec l'inverse de la température et augmente avec la teneur en silice. La présence d'inclusions gazeuses ou cristallines tend à augmenter la viscosité du mélange mais cette augmentation n'est guère significative tant que la fraction en volume occupée par ces inclusions ne se rapproche pas de la concentration maximale d'entassement. En revanche, lorsque la concentration en cristaux est supérieure à environ 45 %, le comportement du mélange diffère sensiblement : les interactions directes entre

Encadré 5.2. Les modèles réduits

La connaissance de la loi de comportement d'un fluide naturel permet de reproduire ses écoulements sur un modèle réduit en similitude correcte. C'est le cas des laves torrentielles. L'écoulement naturel se produit à une certaine échelle L_1 et on cherche à le reproduire en laboratoire à une échelle L_2 . Le rapport de réduction des distances est donc $L_1/L_2 = \lambda$. Pour que les écoulements aux deux échelles soient similaires, il faut que les équations de la mécanique régissant l'évolution du système à chacune des échelles puissent être déduites l'une de l'autre simplement en multipliant chaque dimension (distance, temps, etc.) par un facteur donné (constant pour chacune de ces dimensions). Pour cela, il faut que des nombres adimensionnels calculés à partir de variables et paramètres dans chacun des systèmes soient identiques. On s'assure ainsi que les rapports des forces élémentaires régissant le phénomène sont bien les mêmes aux deux échelles et donc que ce phénomène évolue de manière similaire.

Par exemple, pour réaliser un modèle réduit d'un écoulement d'eau dans une rivière, il faut essentiellement respecter l'égalité du nombre de Froude ($F = V/\sqrt{gh}$ où V la vitesse moyenne d'écoulement et h la hauteur d'eau) du modèle et de la réalité. Celui-ci représente le rapport des forces d'inertie et des forces de gravité. On devra ainsi avoir $F_1 = F_2$, soit $V_1/\sqrt{gh_1} = V_2/\sqrt{gh_2}$ où les indices 1 et 2 correspondent aux variables de la réalité et du modèle. En théorie il faudrait aussi respecter l'égalité du nombre de Reynolds ($R = \rho Vh/\mu$ où μ est la viscosité du fluide), qui représente le rapport des forces d'inertie et des forces visqueuses au sein de l'écoulement, mais ce n'est en général pas nécessaire car les forces d'inertie sont largement majoritaires dans ces écoulements turbulents d'eau claire. En revanche dans les écoulements de laves torrentielles boueuses, non seulement les dissipations visqueuses sont majoritaires et la turbulence négligeable, mais en outre il n'y a plus un seul paramètre de loi de comportement (μ dans le cas newtonien) mais au moins deux (τ_c et au moins un paramètre pour f). Du coup, pour réaliser un modèle réduit, il faut d'abord respecter l'égalité des nombres de Froude de la réalité et du modèle, mais aussi au moins celles de deux nouveaux nombres que l'on appellera G et H . Lorsque par exemple $f(\dot{\gamma}) = K\dot{\gamma}^n$, on a $G = \rho gh \sin i / \tau_c$ et $H = (\tau_c / K) (h/V)^n$. Respecter l'égalité (deux à deux) entre les nombres adimensionnels correspondants dans le modèle et la réalité est assez facile : il suffit de réduire le débit d'écoulement correctement et d'utiliser un fluide modèle moins visqueux que le fluide naturel, avec pour paramètres de la loi de comportement :

$$n = n_1 = n_2 ; \tau_{c_2} = \tau_{c_1} \frac{\rho_2}{\rho_1} \lambda ; K_2 = K_1 \frac{\rho_2}{\rho_1} \lambda^{1+n/2}.$$

On peut par exemple obtenir un tel fluide en mélangeant de l'eau et de l'argile à une certaine concentration (évidemment différente de celle du mélange naturel). Notons que tant qu'ils ne jouent pas un rôle particulier comme se bloquer sous un pont ou freiner l'ensemble de l'écoulement en se plaçant au front, il n'est pas nécessaire de reproduire sur le modèle réduit les blocs de différentes tailles qui sont transportés par la lave. En effet, leur présence joue seulement un rôle dans la loi de comportement de l'ensemble et est donc prise en compte dans la similitude globale.

cristaux deviennent possibles et on a affaire à un matériau dont le comportement se rapproche de celui d'un sable humide. Pour des écoulements relativement lents, les frottements entre grains prédominent et, comme pour le tas de sable humide, il faut appliquer une force supérieure à une valeur critique significative pour mettre en mouvement l'ensemble. À l'inverse, lorsque la force appliquée au mélange devient plus faible que cette valeur critique, celui-ci s'arrête. Ces notions de base permettent d'expliquer les principales caractéristiques des écoulements de laves volcaniques.

3.2. Les éruptions

L'éruption volcanique commence par la remontée du magma sous pression dans la cheminée. Durant cette phase, le dégazage est un phénomène particulièrement important. Parvenu près de la surface libre, le magma s'écoule sous forme d'une lave sur les flancs du volcan s'il est suffisamment liquide et si la pression est suffisamment faible. Lorsque la pression est forte, le magma est projeté sous formes de lambeaux incandescents à plusieurs dizaines de mètres au-dessus du dôme, formant ainsi ce que l'on appelle des fontaines de lave. Lorsque le magma est très visqueux (notamment pour de fortes teneurs en silice), il s'écoule avec difficulté en dehors de la cheminée et forme en se refroidissant rapidement aux abords de la bouche une colonne verticale plus ou moins épaisse. Cette colonne peut jouer le rôle d'un bouchon qui bloque la sortie du magma restant. Ce bouchon peut exploser sous l'effet de la pression qui augmente dans la cheminée. Le magma est alors projeté vers le ciel à plusieurs centaines de mètres voire des kilomètres sous forme de cendres plus ou moins fines. Il s'agit des éruptions explosives, qui sont d'ailleurs les plus dangereuses car le nuage de cendres se propage ensuite très rapidement sur les flancs du volcan (écoulement pyroclastique) ou, dans les cas extrêmes, retombe à plusieurs kilomètres du volcan. On comprend encore assez mal les propriétés mécaniques de ces écoulements très rapides et dévastateurs, qui semblent d'ailleurs présenter de fortes analogies avec les avalanches en aérosol (§ 4.2). Dans la suite, nous nous concentrerons sur les écoulements de laves.

3.3. Les coulées de lave

Comme la pression chute rapidement lors de la remontée du magma dans la cheminée du volcan, la température des laves à leur sortie (entre 800 et 1 300 °C) de la bouche des volcans est en général comprise entre le liquidus (température de début de cristallisation) et le solidus (température de fin de cristallisation) de ce magma. Au cours de son écoulement à surface libre, la température du magma diminue constamment car il est en contact avec de l'air et un sol à température ambiante. Cependant la dissipation de chaleur essentielle résulte du rayonnement de la surface libre. Finalement le magma initialement liquide se charge progressivement en cristaux. L'influence, sur le comportement moyen d'un magma, d'une concentration en cristaux faible ou modérée, serait malgré tout

mineure si ce magma était correctement brassé. Or en pratique on constate que ces cristaux s'accumulent souvent près de l'interface de la coulée avec l'air. Ceci n'est pas très surprenant car c'est dans cette région qu'ils se forment. En effet les échanges thermiques par rayonnement (proportionnels à la puissance quatrième de la température du magma le long de l'interface) sont très élevés près de la surface libre. Or le magma est un mauvais conducteur de la chaleur si bien que les apports de chaleur en provenance de l'intérieur ne parviennent que très lentement au niveau de la surface pour compenser les pertes par rayonnement.

En l'absence d'un brassage significatif, la température du magma situé à l'intérieur de la lave varie très lentement, celui-ci conserve donc sa viscosité initiale. En revanche, la température des couches de surface chute rapidement et celles-ci finissent par cristalliser. Ces cristaux apparaissent clairement à la surface des laves volcaniques. Ils se distinguent de la fraction encore liquide par leur couleur (associée à leur température) plus sombre. Ces cristaux sont en général légèrement plus denses que le liquide et devraient donc sédimenter. Cependant cet effet est lent et peut-être compensé par le phénomène de migration ou ségrégation des particules dans un fluide en écoulement : les particules les plus grosses ont tendance à progressivement se déplacer perpendiculairement aux lignes de courant vers les régions de plus faible cisaillement. Dans le cas des laves, cette ségrégation doit donc se produire vers la surface libre. Dans certains cas la concentration en cristaux dans les couches de surface est telle que le mélange possède une viscosité très supérieure à celle du reste du magma. Si la géométrie du chenal d'écoulement s'y prête bien, les couches de surface s'immobilisent en se coinçant entre les bords et forment ainsi un tunnel de lave. Le magma plus liquide poursuit sa route à l'intérieur de ce tunnel.

La distance que peut parcourir une lave depuis la bouche du volcan est une grandeur importante lorsqu'il s'agit de prévoir l'impact des coulées sur les zones habitées aux alentours du volcan. Cette distance dépend de deux facteurs essentiels : les variations du débit (volume de matériau s'écoulant par unité de temps) au cours du temps ; les évolutions de la viscosité du fait de la chute de température du magma. Comme on l'a déjà évoqué vis-à-vis de l'éruption l'épaisseur de l'écoulement est d'autant plus grande que la viscosité du matériau ou que le débit est grand. En pratique, on constate par exemple que les laves basaltiques (très fluides) qui se produisent fréquemment à Hawaï ou en Islande peuvent parcourir plusieurs dizaines de kilomètres (au point d'atteindre quelquefois la mer) avant de s'arrêter. Au contraire, les écoulements successifs de laves rhyolitiques en se superposant les uns sur les autres peuvent former des dômes ayant la forme de colonnes.

Les propriétés mécaniques des laves expliquent aussi la morphologie des dépôts. Les dépôts de lave résultent à la fois de la chute du débit et de l'augmentation de la viscosité du matériau, mais il est difficile de dissocier ces deux effets. Dans le cas des laves très fluides (appelées *pahoehoe* par les hawaïens), la cristallisation peut intervenir dans les phases ultimes du mouvement sur des pentes très douces si bien que le magma se cristallise dans son ensemble et se fige en masse. On observe alors des dépôts de laves cordées ou en tresses avec une surface

localement lisse, ces formes résultant des déformations ultimes du magma qui a alors un comportement plus ou moins plastique. Au contraire, les laves chargées en cristaux (appelées *aa*) peuvent s'arrêter à cause du coincement du squelette granulaire que forment ces cristaux (voir plus haut). Les dépôts ont dans ce cas l'aspect d'une masse granulaire plus ou moins grossière avec une surface rugueuse du fait de l'émergence des cristaux à la surface. Lorsque les cristaux sont très gros, on a affaire à ce qu'on appelle des laves en blocs, le fluide interstitiel semble alors presque inexistant. Enfin des formes originales apparaissent lorsqu'une lave débouche dans ou sous la mer : le magma se refroidit brutalement au contact de l'eau et sa surface externe cristallise instantanément en formant des lobes quasi sphériques que l'on appelle des laves en coussins.

De nombreux chercheurs à travers le monde s'attachent à modéliser les écoulements de laves volcaniques mais la tâche n'est pas simple. Aux incertitudes inhérentes au milieu naturel concernant notamment le débit ou les caractéristiques du magma, s'ajoute la difficulté de prendre en compte à la fois des effets mécaniques, en l'occurrence l'écoulement à surface libre d'un fluide visqueux, et les échanges thermiques et leurs conséquences, variables selon la profondeur au sein de la coulée, sur les propriétés du magma.

4. La neige et les avalanches

4.1. Les avalanches : des écoulements granulaires ?

Lorsqu'on observe de loin une avalanche, il peut nous sembler voir l'écoulement à grande échelle d'un fluide analogue aux liquides simples dont nous avons l'habitude tel que l'eau, l'huile ou encore le miel. En fait les caractéristiques physiques et mécaniques de la neige l'éloignent très nettement de cette catégorie de matériaux simples : la neige est, sous certaines conditions seulement, un « fluide » parmi les plus complexes qui soient et, en y regardant de plus près (au sens figuré !) les caractéristiques des avalanches sont très diverses et mal connues pour l'instant.

Le matériau contenu dans les avalanches est un mélange d'air et de neige plus ou moins humide. La neige, formée de cristaux de glace de tailles et de formes variées, constitue la phase solide de ce mélange. L'avalanche a donc fondamentalement un caractère granulaire, il s'agit en première approximation d'une poudre plus ou moins grossière (du « flocon » jusqu'à la boule de neige selon les cas) en écoulement rapide. Dans le domaine des milieux granulaires au sens large, ce type de phénomène a souvent été abordé en s'appuyant sur les concepts de la théorie cinétique des gaz. Dans ce cadre, en cisaillement simple (glissement couche sur couche), les particules d'une couche entrent régulièrement en collision avec les particules situées dans les deux couches voisines. Les dissipations d'énergie résultant de ces chocs sont à l'origine de la résistance au cisaillement du matériau, autrement dit sa viscosité (Encadré 5.3). En fait, l'expérience montre que les écoulements granulaires ne peuvent être modélisés à l'aide de ce type de théorie que lorsque leurs caractéristiques sont suffisamment proches de celles des gaz constitués de molécules, en l'occurrence

très agitées et formées de particules élastiques. Ceci est loin d'être le cas général et d'autant plus en ce qui concerne les avalanches. Dans la suite, nous verrons de quelle manière la réalité s'écarte de ce modèle en détaillant les caractéristiques de deux types d'avalanches (en aérosol et coulantes) en retenant que la plupart des avalanches catastrophiques comprennent plusieurs phases au cours desquelles se développent différents types d'avalanches, intermédiaires entre ces deux extrêmes.

4.2. Les avalanches en aérosol

Les avalanches dites en aérosol sont constituées d'une très faible concentration volumique ($< 5\%$) de particules d'une taille de l'ordre du millimètre dans de l'air. La masse volumique du mélange est de l'ordre de quelques dizaines de kilogrammes par mètre cube. L'ensemble est en mouvement rapide (vitesse généralement comprise entre 20 et 100 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) sous forme de bouffées turbulentes dont la trajectoire n'est pas entièrement dictée par le relief. L'air interstitiel est en écoulement turbulent et non laminaire, c'est-à-dire que la vitesse moyenne de ses éléments constitutifs en un point donné fluctue largement autour de la vitesse moyenne en ce point (obtenue après un temps de mesure suffisamment long). Dans ces conditions, on peut montrer qu'une particule dont le mouvement dévie de celui du fluide est alors soumise à des frottements de l'air sur sa surface tels que cette particule est très rapidement entraînée dans le mouvement d'ensemble. Autrement dit, au sein d'un écoulement développé, c'est l'air interstitiel qui gouverne l'écoulement. Ceci implique notamment que les chocs entre particules ne peuvent constituer qu'un phénomène rare et peu important du point de vue énergétique. Ainsi la théorie cinétique ne peut pas être utilisée pour décrire le comportement de ce mélange. Notons cependant que les résultats ci-dessus ne s'appliquent pas à la phase d'arrêt ou lorsque l'avalanche rencontre un obstacle car, dans ce cas, la vitesse moyenne diminue de manière significative.

Finalement, l'avalanche en aérosol s'apparente à un courant de turbidité : un fluide « lourd » s'écoule le long d'une pente dans un fluide « léger ». On observe qu'un aérosol est composé de grandes structures tourbillonnaires qui se déplacent très rapidement et peuvent s'élever à des hauteurs très importantes (plusieurs dizaines de mètres). On a également observé l'apparition de grandes volutes au niveau du front de l'écoulement, agissant comme de véritables rouleaux de convection. On présume que ce sont les frottements avec l'air qui donnent au front cette forme si particulière. Dans certains cas, la vitesse du son (c) est suffisamment atténuée par la présence des particules pour que le nombre de Mach (U/c) soit supérieur à 1 et que l'écoulement soit ainsi supersonique.

La dynamique de ces écoulements semble étroitement liée à l'incorporation de neige durant la phase d'écoulement. Ce phénomène est encore mal cerné, notamment à cause du manque de données précises recueillies *in situ*. Cependant, l'analogie avec les courants de turbidité sous-marins permet d'apporter des éléments d'information intéressants. Une série d'expériences menées en 1990-1991 par P. Béghin au Cemagref de Grenoble a consisté à observer l'écoulement

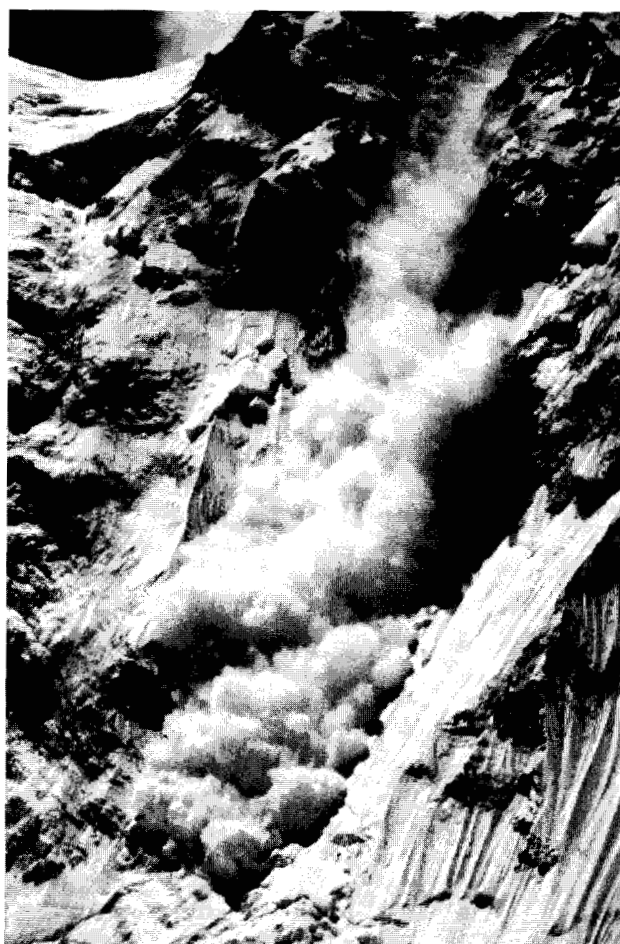


Figure 5.4 : Avalanche en aérosol descendant la face nord du K2 (Cliché P. Beghin).

d'un fluide lourd (notamment une solution saline) sur un plan incliné dans une cuve d'eau. Préalablement, une couche de fluide lourd coloré avait été mise en place sur le plan d'écoulement ; la différence de couleur facilitait ainsi l'observation de la reprise de matériau par l'écoulement. Ces expériences ont montré comment le fluide au repos était soulevé par le front, puis incorporé dans l'un des rouleaux juste en arrière du front. Inversement en l'absence de reprise, on note une croissance rapide de la hauteur du front, que l'on présume être due à une accentuation des phénomènes dissipatifs au niveau du front. Ce phénomène a pour conséquence de diminuer très rapidement la concentration des particules au sein de l'écoulement et à terme provoquer la dilution de l'aérosol dans l'atmosphère. Ces résultats sont corroborés qualitativement par de nombreuses observations de terrain.

4.3. Les avalanches coulantes

Dans les avalanches coulantes, la part de la phase solide (glace) est relativement grande : entre 20 et 60 %, ce qui signifie que la masse volumique du mélange varie entre 200 et 600 kg·m⁻³. Autrement dit on a affaire à un matériau qui semble homogène au premier abord bien qu'il s'agisse en fait d'un milieu poreux compressible. La structure de la neige en cours d'écoulement et le comportement mécanique qui en résulte sont beaucoup moins clairs car la neige est un milieu thermodynamiquement très sensible : puisque 0 °C est le point triple de l'eau, les trois phases (solide-liquide-gaz) peuvent coexister à cette température et on peut assister à des variations importantes de la composition du système pour de faibles variations de température. Cette sensibilité thermodynamique du mélange air-neige explique la grande variété d'aspect du matériau mobilisé dans une avalanche coulante :

- pulvérulent : neige sèche ayant l'aspect d'une poudre fine dont les éléments sont sans cohésion mutuelle ;
- granulaire : neige ayant l'aspect d'une poudre grossière formée de boules de neige agglomérée par effet capillaire (voir ci-dessous) ou compactage ;
- en blocs anguleux provenant des restes de la dislocation du manteau neigeux ;
- pâteux : mélange d'eau et de neige ;

et quasiment toutes les formes intermédiaires entre ces aspects particuliers.

L'apparition d'eau sous forme liquide en cours d'écoulement est fréquente. Ainsi, malgré une neige sèche dans la zone de départ, on peut souvent rencontrer de la neige humide dans la zone de dépôt. Les frottements internes et avec l'air semblent suffisants pour provoquer une fusion partielle des cristaux, la différence de température entre la zone de départ (avant l'avalanche) et dans le dépôt de neige laissé par l'avalanche peut en effet être sensible (jusqu'à une dizaine de degrés). La quantité d'eau liquide ainsi formée reste malgré tout très faible à cause de la valeur élevée de la chaleur latente de la glace, mais suffisante pour provoquer des changements importants de comportement du mélange. En effet, de minuscules ponts liquides situés autour des points de contact entre les grains les retiennent les uns contre les autres : il faut maintenant fournir une force non nulle pour séparer deux grains voisins. Le changement de comportement est analogue à celui que l'on observe lorsqu'on humidifie légèrement un sable initialement sec : le liquide vient se placer au niveau de ces points de contact et assure une cohésion à l'ensemble, ce qui permet par exemple la formation des châteaux de sable sur la plage. Dans le cas de la neige, ce phénomène autorise notamment la formation de boules de neige. Le matériau s'apparente alors à un milieu granulaire, avec en général une gamme de diamètres de boule étendue (du centimètre au mètre). Toutefois la neige sous forme de boules exhibe certaines caractéristiques dont les mécanismes et l'influence sur le comportement mécanique global restent très mal

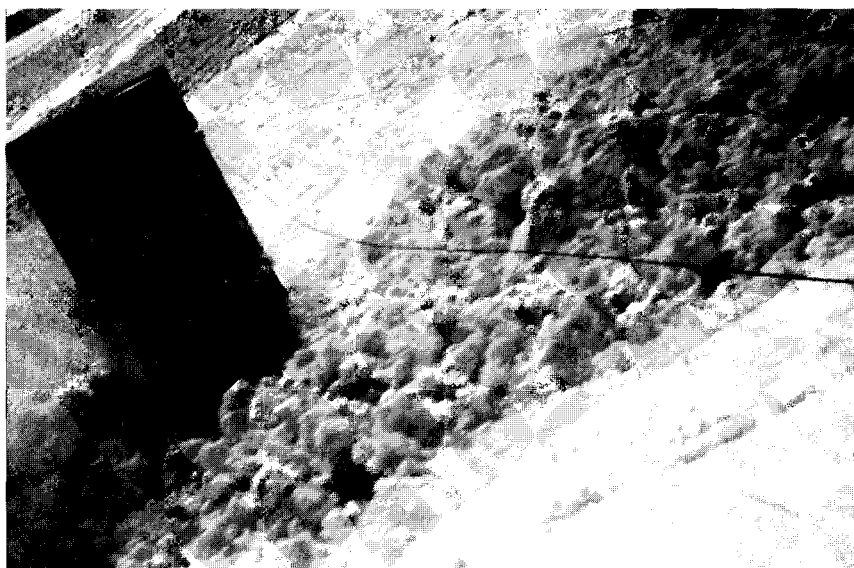


Figure 5.5 : *Avalanche coulante de neige humide en interaction avec une structure métallique instrumentée. Expérience in situ réalisée au site expérimental du col du Lautaret (Hautes-Alpes) (Cliché Cemagref, O. Marco).*

cernés ; citons notamment le rôle lubrifiant du film d'eau observé autour des boules de neige, la compressibilité et la fragilité des boules, leur mode de croissance, la plasticité des déformations (le coefficient de restitution des collisions est nul, ce qui signifie que les chocs sont totalement inélastiques), etc. Ainsi les hypothèses indispensables à l'application de la théorie cinétique ne sont pas du tout remplies. Il est donc encore difficile de modéliser le comportement des avalanches coulantes si ce n'est de manière très approximative en supposant par exemple que celle-ci sont des fluides newtoniens très visqueux ou des fluides à seuil. Dans ce cadre, on ne peut estimer la viscosité ou le seuil de contrainte correspondants que de manière très grossière.

Pourtant la morphologie d'une avalanche coulante est relativement simple et n'est pas sans rappeler celle des laves torrentielles ou volcaniques. Généralement, une coupe en long de l'avalanche (à un moment donné) permet d'identifier les parties successives appelées front, corps et queue de l'avalanche, mais cette séparation est purement géométrique car le matériau est identique dans chaque région. On note le plus souvent (pour des phénomènes d'ampleur suffisante) une augmentation des dimensions de l'avalanche durant la phase de mise en mouvement puis une diminution progressive jusqu'à l'arrêt. Les écoulements semblent laminaires et la vitesse de l'avalanche est généralement inférieure à $25 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. De même que pour les aérosols, le phénomène de reprise joue un rôle important mais encore mal compris. Selon une hypothèse communément admise, la neige est mise en mouvement par cisaillement du manteau neigeux au passage de l'avalanche ou bien à la suite d'une rupture interne provoquée par la surcharge

Encadré 5.3. La théorie cinétique

Au sein d'un gaz règne une agitation intense au point que les molécules sont animées de mouvements extrêmement rapides dans toutes les directions. En fait, elles évoluent dans une direction puis changent de direction et d'énergie dès qu'elles rencontrent une autre molécule. Que le gaz soit globalement au repos ou en mouvement, cette agitation est caractérisée par la température du milieu (T). Lorsqu'on impose un cisaillement simple à un gaz, les molécules sont soumises à un mouvement moyen non nul, on augmente donc encore le nombre de chocs et par conséquent l'agitation interne, c'est-à-dire la température. Par ailleurs, au cours de ce cisaillement simple, les molécules situées dans des couches de fluide parallèles et voisines entrent en collision et échangent donc une certaine quantité de mouvement. L'effort tangentiel qui en résulte est proportionnel à cette quantité de mouvement échangée par unité de temps. De manière simplifiée, on peut dire que cette dernière est proportionnelle d'une part à la quantité de mouvement moyenne des molécules (avant les collisions), elle-même proportionnelle à \sqrt{T} (d'après un bilan énergétique), et d'autre part au nombre de chocs par unité de temps (proportionnel à $\dot{\gamma}$, comme la vitesse relative des couches). On trouve ainsi que la contrainte tangentielle est proportionnelle à $\sqrt{T}\dot{\gamma}$, ce qui nous montre que la viscosité d'un gaz augmente avec la température. Lorsqu'on applique ce type de théorie à un écoulement granulaire, on doit introduire une température granulaire liée aux fluctuations de vitesse des particules. En première approximation, un bilan énergétique montre que la température est alors proportionnelle à $\dot{\gamma}^2$. Dans ce cas, la contrainte tangentielle est proportionnelle à $\dot{\gamma}^2$, ce qui, en l'absence de phénomènes de turbulence, semble constituer la signature d'un comportement macroscopique résultant des collisions internes.

imposée par l'avalanche. L'augmentation de masse est sans doute à même d'accélérer l'écoulement (du fait de l'accroissement d'énergie potentielle) et/ou d'augmenter la distance d'arrêt. En revanche, on se sait pas si l'absence de reprise a une influence aussi sensible sur les caractéristiques de l'écoulement que dans le cas des aérosols.

Références

- Ancey C. ed., 1996. *Guide Neige et Avalanches : Connaissances, Pratiques, Sécurité*. Edisud, Aix-en-Provence.
- Coussot P., 1997. *Mudflow rheology and dynamics*. IAHR monograph, Balkema, Amsterdam.
- Coussot P., Ancey C., 1999. *Rhéophysique des pâtes et des suspensions*, EDP Sciences, Les Ulis.
- Coussot P., Piau J.M., 1993. L'écoulement des boues, *La Recherche* 24 (258), 1084-1091.

- Hopfinger E.J., 1983. Snow avalanche motion and related phenomena, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 15, 47-76.
- Huppert H.E. 1986. The intrusion of fluid mechanics into geology, *J. Fluid Mech.* 173, 557-594.
- Hutter K., 1982. Dynamics of glaciers and large ice masses, *Ann. Rev. Fluid Mech.* 14, 87-130.
- Ildefonse B., Nicolas A., 1997. Écoulement magmatique dans les gabbros et problème des chambres magmatiques sous les dorsales océaniques, in Ildefonse B., Allain C., Coussot P. eds., *Des grands écoulements naturels à la dynamique du tas de sable*, Cemagref Éditions, Antony (France), 37-49, Chapitre 2.
- Johnson A.M., Rodine J.R., 1984. Debris flow, in Brunsden D., Prior D.B. eds., *Slope Instability*, John Wiley and Sons, New York, Chapter 8.
- McBirney R., Murase T., 1984. Rheological properties of magmas, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 12, 337-357.
- Middleton G.V., Hampton M.A., 1976. Subaqueous sediment transport and deposition by sediment gravity flows, in Stanley D.J., Swift D.J.P. eds., *Marine Sediment Transport and Environment Management*, John Wiley, New York, 11, 197-218.
- Savage S.B., 1984. The mechanics of rapid granular flows, *Adv. Appl. Mech.* 24, 289-366.
- Van Damme H., Lemaire E., Levitz P., 1991. La physique de la boue, *Pour la Science*, 167.



Des peintures au ciment

D. Bortzmeyer¹, S. Ducerf², P. Isambourg³, D. Lesueur⁴

La solidité des structures du génie civil (bâtiments, routes, ponts, etc.) est la plupart du temps un gage de durabilité. Pourtant, au cours de leur mise en place, beaucoup de matériaux qui constituent ces structures ont un aspect fluide ou pâteux, qui assure une meilleure maniabilité de ces produits. Il en est ainsi du béton, des peintures, des colles, du bitume, des boues pétrolières, etc. Ces fluides du génie civil ont en commun d'être des mélanges complexes d'un liquide et d'éléments solides (ou liquides) divers. Leur caractérisation physique est donc particulièrement délicate de même que le lien entre ces caractéristiques et leurs propriétés rhéologiques. En outre les qualités de ces fluides, souhaitées par l'utilisateur pour optimiser les procédés de mise en place, sont souvent nombreuses et parfois incompatibles. Dans ce chapitre, nous nous intéressons aux principaux fluides du génie civil, en mettant systématiquement en valeur les performances requises (cahier des charges), leurs conséquences en termes de comportement rhéologique, et leur formulation.

1. Rhéologie des peintures

Les peintures sont des milieux très hétérogènes comportant des particules solides, des polymères qui peuvent être en solution ou en suspension (latex), et divers organiques, par exemple des anti-mousse, le tout en suspension dans l'eau ou dans un solvant organique.

Chacun de ces ingrédients a un rôle à jouer, par exemple :

- le pigment donne la couleur et l'opacité au « feuil » de peinture. Il peut s'agir aussi bien d'une charge minérale que d'une molécule organique ;

¹ ATOFINA CRRA, rue Henri Moissan, BP 63, 69493 Pierre Bénite Cedex.

² LAFARGE, St-Quentin-Fallavier.

³ Totalfinaelf Exploration Production, CSTJF, avenue Larribau, 64018 Pau Cedex.

⁴ Laboratoire Central des Ponts et Chaussées, route de Bouaye, BP 4129, 44341 Bouguenais Cedex.

- le polymère en émulsion (latex) assure la cohésion du feuil après séchage ;
- le polymère en solution peut jouer le même rôle, et de plus permet souvent d'ajuster la rhéologie.

La variété des types de peinture s'oppose à une description systématique dans le cadre de quelques pages. Toutefois, en nous focalisant sur un exemple précis – les peintures « tendues » – nous allons pouvoir donner un exemple intéressant des difficultés rencontrées par les fabricants, et des moyens utilisés pour les résoudre. Les peintures « tendues » sont celles qui permettent d'obtenir un état de surface lisse et brillant par opposition par exemple à des crépis.

1.1. Les qualités requises

Au cours de son application puis de son séchage, la peinture subit des sollicitations très diverses, auxquelles elle doit répondre de manière adaptée. Il en résulte un cahier des charges assez complexe en termes de rhéologie. Dans un premier temps nous allons décrire ces sollicitations. Puis, à l'aide de ces données, nous définirons le « profil rhéologique » de la peinture idéale. Nous verrons ensuite par quelles modifications de la formulation on peut passer d'une rhéologie inadaptée à un comportement satisfaisant.

1.1.1. *Le problème du stockage*

Les pots de peinture sont parfois stockés pendant de longues durées avant utilisation. Pendant ce stockage, les particules minérales qui jouent le rôle du pigment peuvent sédimenter sous l'effet de la gravité. On retrouve alors un dépôt solide difficile à disperser dans le fond du pot – une expérience à laquelle le lecteur a sans doute déjà été confronté.

La sédimentation d'une particule seule dans un fluide visqueux est bien connue théoriquement : on peut finalement relier la vitesse de sédimentation aux caractéristiques du solvant et de la particule (Encadré 6.1). Lorsque la particule n'est plus seule au milieu du fluide le calcul est beaucoup plus complexe et à l'extrême, lorsque la concentration est grande, des effets collectifs complexes peuvent jouer un rôle important. Cependant dans beaucoup de cas, l'expression correspondant à la sphère isolée fournit un ordre de grandeur digne de confiance de la vitesse de sédimentation.

Le calcul permet donc de trouver la vitesse limite de la particule, de laquelle on peut estimer l'ordre de grandeur du gradient de vitesse auquel est soumis le liquide autour d'elle. En effet, pour cela, il suffit de supposer, en première approximation, que le mouvement de la sphère tend à cisailer le liquide de manière homogène (cisaillement uniforme) sur une épaisseur égale au diamètre de la sphère. Pour une particule de pigment en sédimentation, le calcul montre que le gradient de cisaillement est alors de l'ordre de 10^{-3} s^{-1} . Pour ralentir la sédimentation, il faut donc que le fluide autour des particules présente une viscosité suffisamment forte aux faibles gradients de vitesse.

Encadré 6.1. La loi de Stokes

Pour retrouver la loi de Stokes, il suffit de faire le bilan des forces qui s'exercent sur la particule. Celle-ci est soumise à :

- son poids P , qui est le produit de sa masse apparente m par l'accélération de la pesanteur g . La masse m étant elle-même calculée à partir du volume V et de la densité ρ , on obtient : $P = \rho \cdot V \cdot g$;
- la traînée hydrodynamique, qui résulte des frottements du liquide le long de la surface de la sphère et tend à ralentir le mouvement ; ces frottements sont proportionnels à la différence de vitesse (v) entre la particule et le liquide qui l'entoure, à la viscosité du liquide (η) et à une section efficace (S_{eff}) qui dans le cas général (particule de taille quelconque) tient compte de la taille et de la forme de la particule. On obtient finalement : $F = S_{\text{eff}} \cdot v \cdot \eta$;
- la poussée d'Archimède, qui résulte de la pression exercée par le liquide le long de la surface de la sphère, et qui est calculée à partir de la densité du solvant ρ_{solvant} :

$$F_{\text{Archi}} = \rho_{\text{solvant}} \cdot V \cdot g.$$

Selon un principe classique de la mécanique, la particule tombe à vitesse constante lorsque ces forces s'équilibrent, ce qui donne :

$$v = (\rho - \rho_{\text{solvant}}) \cdot V \cdot g / (S_{\text{eff}} \cdot \eta).$$

Pour une sphère de rayon r , pour laquelle $V = 4/3 \cdot \pi \cdot r^3$ et $S_{\text{eff}} = 6 \cdot \pi \cdot r$, on en tire la formule classique de la vitesse de sédimentation :

$$v = 2 \cdot (\rho - \rho_{\text{solvant}}) \cdot r^2 \cdot g / (9 \cdot \eta).$$

1.1.2. La « prise de peinture »

Lorsqu'un pinceau est plongé dans un pot de peinture puis retiré, il emporte une certaine quantité de peinture avec lui. Cette « prise de peinture » doit être suffisamment élevée, faute de quoi le peintre est obligé de retremper son pinceau trop fréquemment.

Intuitivement, on comprend que la prise de peinture sera d'autant plus grande que la viscosité sera élevée. C'est exactement la même chose qu'avec une petite cuillère dans un pot de miel : plus le miel est liquide, moins la cuillère en contiendra, en tout cas dans les premiers instants qui suivent son remplissage.

Le calcul du gradient de cisaillement équivalent se fait à partir de la vitesse d'écoulement du fluide divisée par une épaisseur typique de peinture sur le pinceau. On trouve une valeur de l'ordre de 10 s^{-1} . Le fluide doit donc être visqueux pour des valeurs de gradients de vitesse de ce type.

1.1.3. Le pouvoir garnissant

Lors du passage du pinceau sur un support, il est souhaitable qu'une quantité importante de peinture soit déposée à chaque passage : c'est le « pouvoir garnissant » (Fig. 6.1).

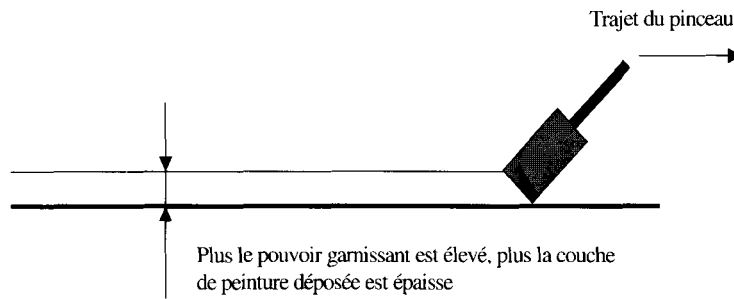


Figure 6.1 : Le pouvoir garnissant d'une peinture.

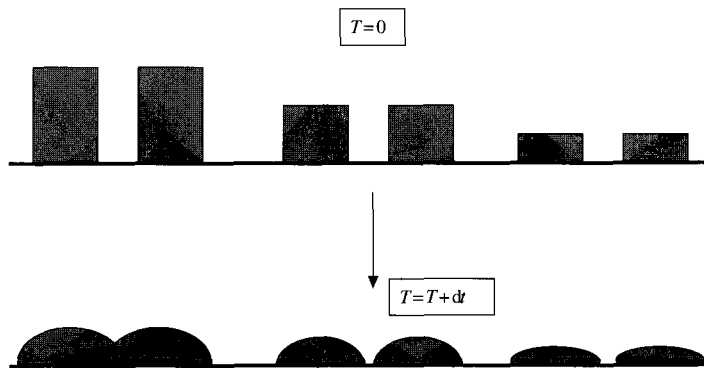


Figure 6.2 : Jauge d'Erichsen.

On comprend intuitivement que cette quantité augmente avec la viscosité, comme pour la prise. Or un calcul d'ordre de grandeur montre que cette opération, qui met en jeu des vitesses beaucoup plus grandes, correspond maintenant à un gradient de cisaillement de l'ordre de 10^3 s^{-1} . La viscosité doit donc être suffisamment grande pour des gradients de vitesse de ce type (sans imposer un effort trop élevé au peintre !).

1.1.4. Le « tendu »

La tension de surface du liquide a pour effet d'aplanir les irrégularités laissées par le pinceau, ce qui donne à la peinture son aspect « tendu » et brillant. Pour apprécier en pratique l'aptitude au tendu des peintures, la profession dispose d'un test simple : la jauge d'Erichsen. C'est un outil permettant de tracer sur un support des cordons de peinture initialement rectangulaires, régulièrement espacés, et de hauteurs variables (Fig. 6.2). Après l'application, ces cordons vont avoir tendance à s'affaisser, se rejoindre, et fusionner sous l'effet de la tension de surface.

Par définition, le tendu de la peinture sera d'autant meilleur que cette fusion se produira pour de faibles hauteurs initiales des cordons.

On comprend intuitivement que pour avoir un bon tendu, la viscosité doit être assez faible pour ne pas s'opposer à l'écoulement des cordons. Ainsi les effets de la tension de surface peuvent intervenir rapidement avant que la peinture ne sèche. Le calcul montre que la gamme de taux de cisaillement subie par le fluide pendant cet écoulement est de 10^{-2} à 10^{-1} s^{-1} . On souhaite donc dans cette gamme une viscosité faible.

1.1.5. *La coulure*

La dernière qualité demandée à la peinture est de ne pas couler après son dépôt sur une surface verticale. Là encore, un test de métier donne une indication simple de l'aptitude à la coulure. On utilise toujours la jauge d'Erichsen, mais cette fois-ci en traçant les cordons de peinture sur un support vertical. Ces cordons ont tendance à s'affaisser sous l'action de la gravité et à fusionner ; l'objectif est maintenant que les cordons résistent au mieux à ce mouvement.

Pour résister à la coulure, il faut donc une viscosité importante. Malheureusement, l'ordre de grandeur du taux de cisaillement auquel est soumis la peinture dans ce test est le même que pour le tendu : 10^{-2} à 10^{-1} s^{-1} . Il faut donc choisir un compromis « tendu / coulure », qui peut varier en fonction de l'application.

1.1.6. *Le cahier des charges rhéologique*

La peinture doit donc répondre à des exigences très variées et parfois contradictoires. Avant de discuter de la façon de les satisfaire en jouant sur la formulation, mentionnons encore deux points.

Le dépôt de la peinture est une opération étalée dans le temps. Notamment, le tendu doit être réalisé assez vite, tandis que la coulure est un risque à plus long terme. Une peinture dont la viscosité croît assez vite dans le temps, sous l'effet du séchage par exemple, améliore donc le compromis tendu / coulure. D'où l'intérêt d'apporter à la formulation une certaine thixotropie, c'est-à-dire une évolution de la viscosité en fonction du temps. Après l'application, la viscosité encore faible permet un bon tendu ; rapidement, la croissance de la viscosité due à la thixotropie permet d'éviter les coulures. La thixotropie permet aussi d'avoir une viscosité convenable (c'est-à-dire pas trop grande) lors du dépôt, tout en préservant une grande viscosité lors du stockage. On pourrait ainsi éviter la sédimentation.

La sédimentation en pot peut également être évitée moyennant un léger seuil d'écoulement. Cette solution n'est que rarement adoptée, en raison des problèmes qu'elle pose pour le tendu. Cependant, elle permet aussi d'éviter les coulures et les projections. Les formulations correspondantes ont un aspect gélifié, semblable à celui du yaourt.

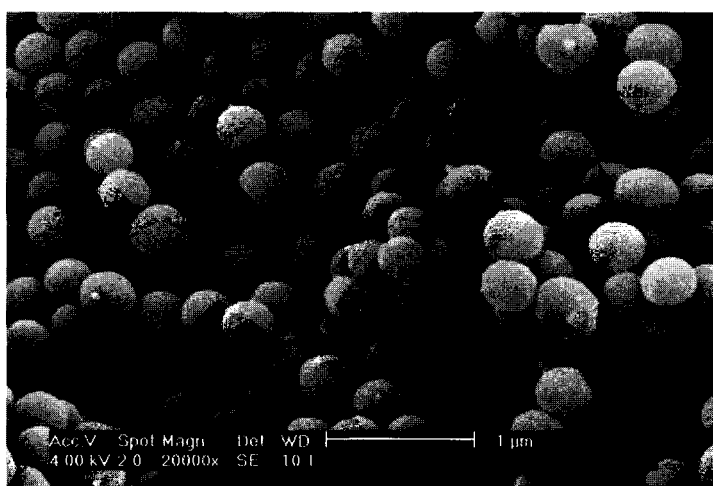


Figure 6.3 : Polymérisation en émulsion.

1.2. La formulation

1.2.1. Les latex

Le comportement rhéologique idéal étant défini, le problème est maintenant d'optimiser la formulation de manière à s'en rapprocher au plus près. La formulation des peintures est bien entendu une opération très complexe, faisant appel à un grand nombre de constituants, qui agissent éventuellement en interaction. Il ne peut être question de les passer tous en revue ; nous décrivons ici simplement un exemple dans lequel une modification sensible de la rhéologie est obtenue par un principe physico-chimique bien identifié.

La plupart des peintures sans solvant actuelles sont constituées de latex synthétiques. Ce sont des dispersions de petites billes de polymère dans de l'eau, dont la taille varie entre 0,06 et 10 millièmes de millimètre. Le procédé utilisé pour la fabrication de ces billes est la « polymérisation en émulsion », dont un des avantages est de fournir des billes extrêmement monodisperses, comme le montre la figure 6.3, photographie prise en microscopie électronique à transmission.

Lorsque la peinture sèche, ces billes se rapprochent les unes des autres, jusqu'à venir en contact. Elles tendent alors à se déformer, puis à se coller entre elles ou aux particules de pigment, ce qui assure la cohésion du film de peinture.

Comme pour la plupart des dispersions, le comportement « naturel » des latex est fortement rhéofluidifiant ; en d'autres termes, la viscosité décroît lorsque le gradient de cisaillement augmente. Si ce caractère rhéofluidifiant n'était pas modifié, on serait amené, pour obtenir un bon tendu, à choisir une dilution offrant une viscosité suffisamment faible à 10^{-1} s^{-1} . Mais alors la viscosité à 10^3 s^{-1} serait beaucoup plus faible, ce qui donnerait un mauvais pouvoir garnissant. Il est

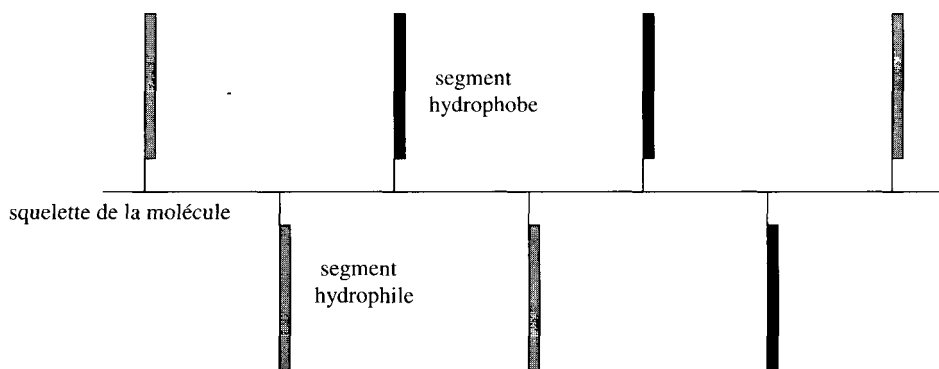


Figure 6.4 : Molécules épaississantes associatifs.

donc important de renforcer la viscosité à haut gradient de cisaillement, sans modifier sa valeur à bas gradient. C'est cet exemple que nous allons développer.

1.2.2. Le rhéoépaississement

L'objectif que nous nous sommes fixés consiste à trouver un additif rhéoépaississant, c'est-à-dire un additif qui provoque une augmentation de la viscosité du liquide à fort cisaillement. Les exemples de liquides rhéoépaississants sont peu nombreux : c'est le cas par exemple de certaines suspensions minérales de particules très sphériques et très monodisperses. Dans le cas des peintures, les chimistes ont mis au point des molécules dites « épaississantes associatives » dont la particularité est de comporter des segments hydrophiles (c'est-à-dire présentant une bonne affinité pour l'eau) et des segments hydrophobes (Fig. 6.4).

Lorsque la molécule est dans l'eau, les segments hydrophiles sont dans un environnement favorable, contrairement aux segments hydrophobes. Ces derniers vont se regrouper, comme pourraient le faire des gouttelettes d'huile dans une vinaigrette, car il leur est moins coûteux, en termes énergétiques, d'être au voisinage les uns des autres que d'être au voisinage des molécules d'eau. Au repos, la molécule va donc avoir l'apparence d'une pelote au sein de laquelle les segments hydrophobes sont associés (Fig. 6.5). La viscosité obtenue est celle d'une suspension de pelotes isolées les unes des autres.

Lorsque la solution est cisailée, le mouvement de l'eau force les molécules de l'épaississant à s'étirer et s'allonger dans le sens de l'écoulement. Les associations entre segments hydrophobes, à l'intérieur d'une même molécule, sont donc cassées. Mais la nouvelle conformation étirée de la molécule est favorable à de nouvelles associations hydrophobes, s'exerçant cette fois-ci entre des molécules différentes (Fig. 6.6).

Ces interactions entre molécules différentes tendent à créer un réseau tridimensionnel, autrement dit une sorte de filet moléculaire qui remplit tout l'espace. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité, qui est d'autant plus

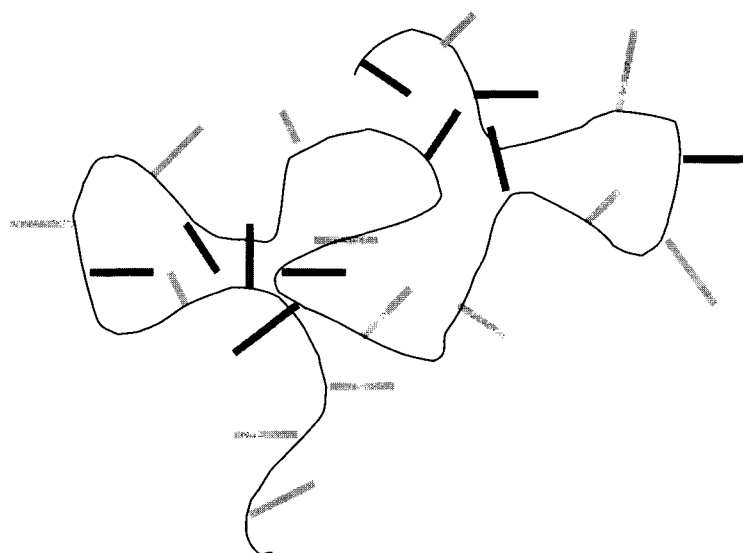


Figure 6.5 : Regroupement en pelote des segments hydrophobes.

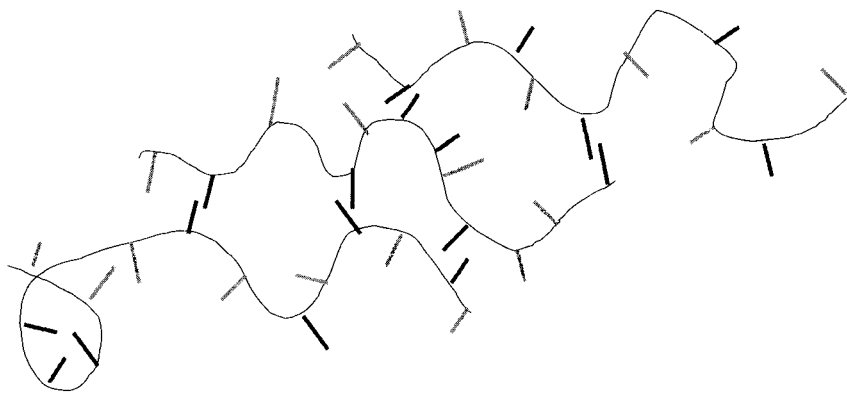


Figure 6.6 : Etirement des molécules sous l'effet de cisaillement.

forte que les molécules sont plus étirées : l'objectif du rhéoépaississement est atteint.

La formulation des peintures fait bien sûr appel à une quantité d'autres produits (polymères en solutions, tensioactifs, anti-mousses...). L'accès à de nouvelles molécules, et les interactions toujours plus complexes entre ces nombreux constituants, en font un domaine de recherche pratique et fondamentale extrêmement actif.

2. Rhéologie des ciments

D'un point de vue chimique, le ciment est un silicate de calcium (parfois un aluminat de calcium), c'est-à-dire un mélange de silicium, de calcium et d'oxygène. C'est un produit qui, *via* des réactions chimiques parfois complexes, peut durcir sous l'action de l'eau. D'un point de vue physique, il est composé de particules minérales dont la taille est de l'ordre de la cinquantaine de micromètres.

Le béton est un mélange de différents constituants de natures et de structures variées :

- du ciment ;
- du sable, c'est-à-dire des particules de 0,5 à 3 mm, inertes chimiquement ;
- des graviers. Leur taille est comprise en général entre 0,5 et 3 cm. Comme le sable, ils sont inertes chimiquement, mais jouent deux rôles d'un point de vue physique : un rôle de dilution (ils prennent la place des grains de ciment, tout en étant moins coûteux) ; et un rôle de renfort mécanique (ils bloquent la propagation de fissures dans la pièce durcie).

Pour mettre en œuvre le béton, il faut pouvoir le couler. On lui ajoute pour cela :

- de l'eau, pour former une pâte fluide et provoquer la prise du ciment ;
- des additifs destinés à contrôler la cinétique de prise ;
- des additifs destinés à contrôler la rhéologie.

2.1. Les performances requises

Pour pouvoir être coulé sans trop de difficultés, le béton doit répondre à un cahier des charges assez complexe en termes de rhéologie, d'autant qu'il ne s'agit pas d'un mais de plusieurs cahiers des charges, en fonction de l'application à laquelle on le destine :

- bétons pour pièces préfabriquées extrudées. Le béton est évidemment extrudé avant durcissement mais cependant, à la sortie de la filière, il doit garder la forme de celle-ci. Il faut donc donner à la pâte une capacité (inhabituelle pour un fluide) à ne pas s'écouler sous son propre poids ;
- bétons pour chape autonivellante. Pour assurer la planéité de la chape avec un minimum d'intervention manuelle, le béton doit avoir une faible viscosité. Mais dans le même temps, les graviers ne doivent pas sédimenter trop vite faute de quoi ils s'accumuleraient en fond de coffrage ;
- bétons pour coffrages verticaux : la capacité à limiter la sédimentation des graviers est alors essentielle ;

- bétons pour injection dans des câbles de précontrainte. La viscosité doit alors être très faible. Le risque est alors que le sable, et même les grains de ciment, ne sédimentent.

Cette variété des missions impose une multiplicité des additifs destinés à modifier le comportement du matériau. Dans ce texte, nous décrirons dans un premier temps les techniques de caractérisation rhéologique du béton, puis nous examinerons sur quelques exemples les méthodes utilisées pour contrôler le comportement rhéologique des bétons.

2.2. Caractérisation rhéologique du béton

Compte tenu de la complexité du matériau, et de la présence de particules d'une taille allant jusqu'à quelques centimètres, on comprend que l'utilisation de rhéomètres classiques (cylindres concentriques avec un entrefer de l'ordre du millimètre) ne soit pas possible. D'autant plus que la mesure doit pouvoir être faite dans les conditions rustiques d'un chantier de BTP. La méthode la plus classique est donc le « slump », qui repose simplement sur la mesure de l'étalement d'un « tas » de béton sous son propre poids (Encadré 6.2, Fig. 6.7).

Si l'on se limite au ciment, c'est-à-dire à des particules de l'ordre de la cinquantaine de micromètres de diamètre, on peut utiliser des méthodes de mesure plus classiques. Ainsi, pour autant que la concentration ne soit pas trop élevée, la mesure en géométrie de Couette donne des résultats satisfaisants. Comme avec la plupart des suspensions concentrées, on trouve alors un comportement de fluide à seuil, assez bien représenté par un modèle de Herschel-Bulkley. Naturellement, au fur et à mesure que la prise progresse, la viscosité et le seuil d'écoulement croissent au point de rendre la mesure impossible.

Lorsque la concentration du ciment est augmentée, la consistance de la pâte croît et la mesure en géométrie de Couette devient impossible. On a alors recours à des mesures de viscosité dynamique par oscillations, entre deux plateaux. Comme avec la plupart des suspensions concentrées, on trouve alors un comportement viscoélastique, avec des modules élastiques et visqueux croissant à mesure que la prise progresse.

2.3. La formulation

La prise du ciment n'est pas un séchage de la pâte : c'est une véritable réaction chimique dans laquelle un silicate (ou un aluminat) de calcium commence par se dissoudre, puis précipite à nouveau en intégrant des molécules d'eau : on forme alors un silicate (ou un aluminat) de calcium hydraté qui remplit le volume initialement occupé par le solide et l'eau.

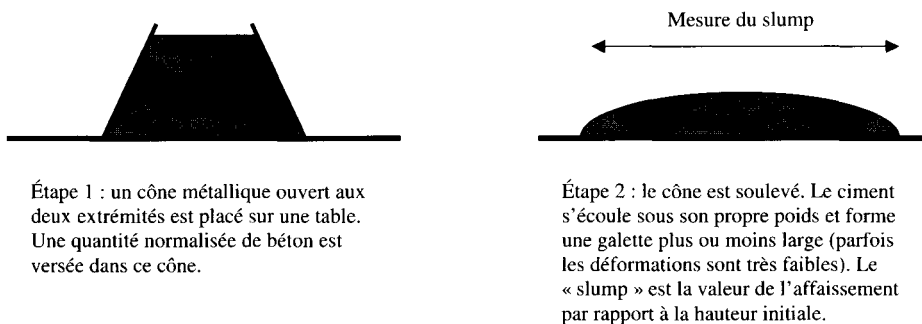


Figure 6.7 : Mesure du slump.

Encadré 6.2. Mesure du slump

Ce type de mesure peut faire l'objet d'une interprétation théorique : si on verse un volume de fluide suffisamment grand, l'écoulement se développe dans les différentes régions du matériau, qui ne s'arrêtent de couler que lorsque le seuil de contrainte est atteint. Dans ces conditions, l'épaisseur finale peut-être reliée au seuil du fluide, comme dans le cas de l'écoulement sur un plan incliné (cf. Chap. 5). En pratique, pour le test du slump, on utilise des volumes relativement petits (quelques litres) et, compte tenu des seuils élevés des bétons, une région plus ou moins grande du matériau ne s'écoule pas. Finalement l'analyse théorique de ce test est beaucoup plus délicate parce qu'il faut prendre en compte le comportement du matériau sous le seuil, qui est en général moins bien connu. Il en résulte que l'analyse du test du slump est encore essentiellement empirique (même si des corrélations assez systématiques ont été établies pour certains matériaux ces dernières années) : un expert est capable de prévoir les qualités d'un béton à partir entre autres de sa valeur d'affaissement au slump.

L'eau nécessaire à cette réaction chimique est faible : il suffirait d'ajouter de l'ordre du dixième du poids du ciment pour le faire prendre intégralement. Or cette faible quantité est insuffisante pour donner une pâte fluide : le lecteur peut vérifier facilement qu'il n'arriverait, au mieux, qu'à former une poudre d'apparence humide. Pour former une pâte apte à être coulée dans un coffrage ou une conduite, on doit prendre un taux d'eau de l'ordre du tiers du poids du ciment. Le problème est alors qu'après la prise, l'eau excédentaire s'évapore en laissant une porosité (des vides) qui est néfaste aux propriétés mécaniques. Il s'agit donc de diminuer la quantité d'eau excédentaire, sans pénaliser la viscosité de la pâte. Deux voies peuvent être utilisées pour cela.

La première consiste à favoriser la dispersion des particules. On sait en effet que, pour une concentration en particules donnée, la viscosité augmente lorsque les particules sont agglomérées (Encadré 6.3).

Encadré 6.3. Rhéologie des suspensions agglomérées

Lorsque des particules sont agglomérées au sein d'une suspension, les agglomérats emprisonnent une certaine quantité d'eau. Cette eau ne peut se déplacer librement : elle se déplace avec les agglomérats comme si elle était solide. Sur la figure 6.8 : toute l'eau est piégée au sein de l'agglomérat ; tout se passe comme si l'on était en présence d'une particule solide homogène.

Tout se passe donc comme si la suspension formée d'agrégats contenait moins d'eau que la quantité prévue, et plus de solide. Elle est donc plus visqueuse, à concentration égale, que la même suspension correctement dispersée. Inversement, fragmenter les agglomérats permet de revenir à une viscosité plus faible.

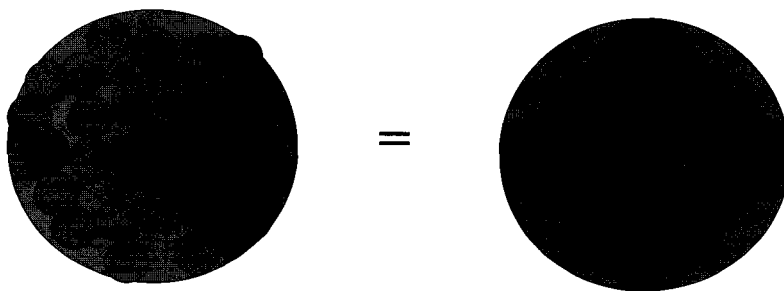


Figure 6.8 : Emprisonnement de l'eau par des agglomérats dans une suspension.

Pour fragmenter les agglomérats, deux moyens sont envisageables :

- une action mécanique : lors du mélange du ciment et de l'eau, on exerce un mouvement de cisaillement intense de façon à broyer les agglomérats jusqu'au niveau des particules élémentaires. Cette méthode fonctionne mais elle impose des technologies de malaxage qui ne sont pas toujours accessibles dans l'environnement BTP ;
- une action chimique : on ajoute à la suspension des molécules organiques qui se fixent sur la surface des grains de ciment en leur donnant une charge électrique importante. De cette façon, des forces électrostatiques répulsives s'exercent entre les grains et les forcent à se séparer (Encadré 6.4).

Encadré 6.4. Ajustement des forces de répulsion électrostatiques

Un grain de ciment en suspension dans l'eau acquiert naturellement – comme la plupart des particules minérales – une charge électrique. Elle est assez faible, de signe positif ou négatif suivant la nature du ciment et le degré d'avancement de la prise. Quoiqu'il en soit, on trouve toujours sur la surface des grains des charges positives ponctuelles liées à la présence des atomes de calcium (Fig. 6.9).

Or on sait fabriquer des molécules organiques solubles dans l'eau, portant des charges négatives réparties sur leur longueur. Ce sont par exemple les polysulfonates, dans lesquels les charges négatives sont apportées par des groupes sulfonates SO_3^- (chaque molécule comporte, suivant l'espèce, entre une dizaine et quelques milliers de ces charges).

Ces charges négatives ont une forte affinité pour les atomes de calcium. Les molécules vont donc venir se fixer à la surface des grains de ciment – on dit s'adsorber. Mais la thermodynamique fait que cette adsorption ne se fera pas à plat : les molécules seront accrochées par quelques points et formeront des boucles au-dessus de la surface (Fig. 6.10).

Compte tenu de ces boucles, tout se passe comme si le grain de ciment avait acquis une forte charge négative. Chaque grain de ciment, étant chargé de cette façon, tend à s'écarter de ces voisins. Ces forces de répulsion peuvent être assez grandes pour forcer la fragmentation des agglomérats.

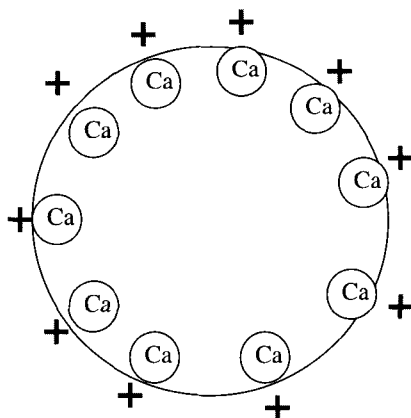


Figure 6.9 : Charges positives à la surface d'un grain de ciment en suspension.

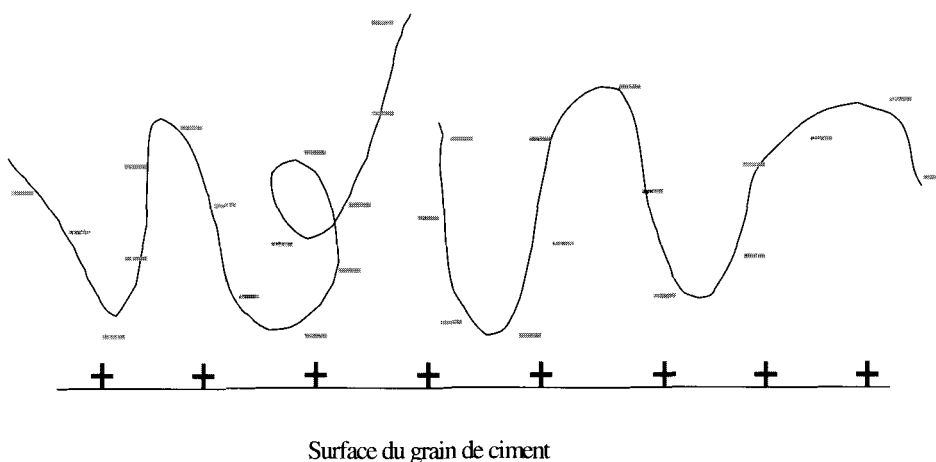


Figure 6.10 : Adsorption en boucle à la surface d'un grain de ciment.

Une seconde méthode pour diminuer la viscosité des suspensions consiste à jouer sur leur granulométrie, et en particulier à optimiser le « remplissage granulaire » c'est-à-dire la qualité de l'empilement des particules.

Comme nous l'avons indiqué ci-dessus, en première approximation la viscosité d'une suspension dépend de la quantité exacte de solide « équivalent » qu'elle contient. Mais il faut moduler ce résultat : la viscosité dépend aussi, à concentration solide donnée, de la façon dont les grains peuvent s'empiler les uns par rapport aux autres (Encadré 6.5).

Ce principe d'optimisation du remplissage granulaire est naturellement appliqué aux bétons traditionnels, qui utilisent un mélange de gravier (3 mm à quelques cm), de sable (0,5 à 1 mm) et de ciment (0,05 mm environ). Plus récemment, on a amélioré les performances des ciments grâce à l'utilisation de « fumées de silice », particules de silice de l'ordre de 1 μm de diamètre qui ont permis d'aller plus loin dans la qualité de l'empilement. Enfin, la société Bouygues l'a exploité pour la mise au point de ses bétons à haute performance : la répartition granulométrique du mélange sable + ciment a été ajustée de façon à donner le meilleur remplissage ; d'autres additifs minéraux tels que fumée de silice (particules de l'ordre du micromètre) et silice colloïdale (particules de l'ordre de 50 à 100 nm) ont permis d'amener la qualité de l'empilement à un niveau inégalé.

La société Rhodia propose également d'optimiser le remplissage par des silices ultra-fines. L'avantage est double : non seulement on obtient une faible viscosité aux forts gradients de cisaillement mais de plus, à faible gradient, on limite la ségrégation des particules grâce à un effet de seuil d'écoulement.

Encadré 6.5. Une approche simple de la rhéologie des suspensions

On peut considérer que la viscosité d'une suspension de particules est liée non au volume vrai des particules, mais au volume réel que prennent ces particules dans le liquide. C'est déjà le cas avec les agglomérats que nous avons évoqués ci-dessus : pour un volume de solide donné, un agglomérat prend plus de place que les particules qui le constituent puisqu'il emprisonne un « volume mort ».

Comparons maintenant une suspension de particules identiques (« monodisperses ») et une suspension contenant un mélange constitué à parts égales de deux tailles de particules (« polydisperse »), une des tailles étant de l'ordre du dixième de l'autre. Les particules de la suspension monodisperse occupent un certain volume de l'espace au sein du liquide (Fig. 6.11).

Pour introduire d'autres billes de même taille, il faudrait leur octroyer davantage de place (augmenter L et l). Par contre, il est possible de rajouter des billes plus petites sans perturber l'empilement des grandes (Fig. 6.12).

À quantité totale de solide donnée, une suspension polydisperse contient beaucoup plus d'espaces libres entre les particules, et est donc toujours moins visqueuse qu'une suspension monodisperse (cf. Chap. 5). Ce principe peut être appliqué en utilisant plusieurs tailles de billes, définies de façon telle que chaque taille remplit les interstices entre les billes de la taille supérieure. On parle alors de remplissage « apollonien ». Un tel ajustement de la granulométrie n'est pas aisé à mettre en place industriellement, mais il peut être approché par l'emploi de matériaux adaptés.

En optimisant le remplissage granulaire, on peut soit diminuer la viscosité du béton à taux d'eau constant, soit diminuer le taux d'eau sans pénaliser la viscosité. Dans ce second cas, on peut améliorer les propriétés mécaniques.

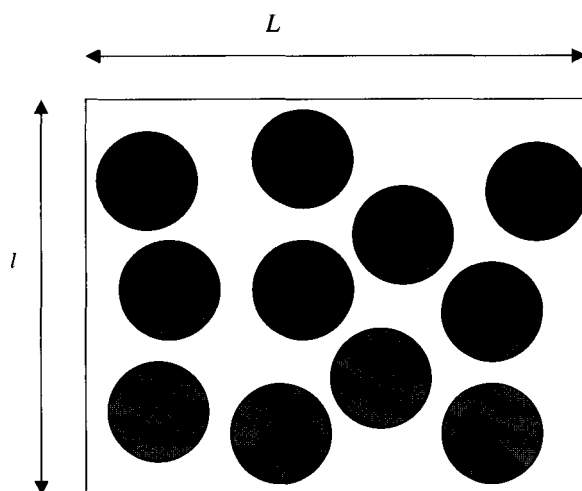


Figure 6.11 : Particules monodisperses dans une suspension.

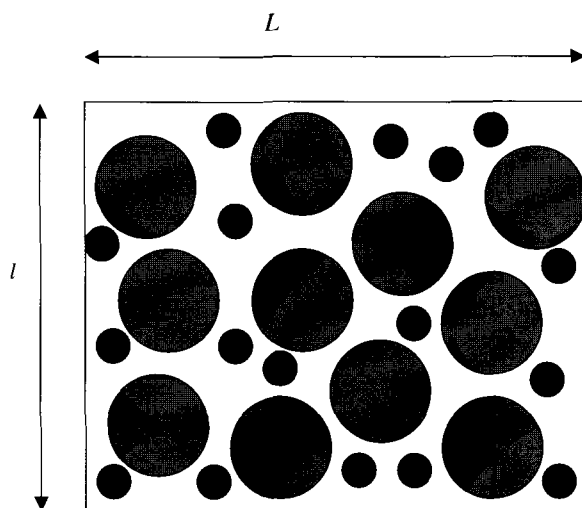


Figure 6.12 : Particules polydisperses dans une suspension.

2.4. Limiter la ségrégation

Lorsque les graviers et le sable sont mélangés à l'eau, ils ont naturellement tendance à sédimenter, c'est-à-dire à couler vers le fond sous l'effet de leur poids (cf. Encadré 6.1). Cet effet est fortement aggravé à mesure que, pour diminuer la viscosité de la pâte, on augmente son taux d'eau. On risque de se retrouver avec des coffrages contenant un taux de graviers important en partie basse, et du ciment presque pur en haut. Les petites particules de ciment elles-mêmes peuvent sédimenter : on trouve alors après la prise, à la surface du ciment, une couche blanchâtre et de très faible cohésion, composée en majorité de carbonate de calcium. C'est le phénomène de « ressuage », très dangereux notamment pour les bétons injectés dans les câbles de précontrainte.

On sait désormais diminuer la viscosité non en augmentant le taux d'eau, mais en ajoutant des « superplastifiants » organiques ; cependant, toute diminution excessive de la viscosité favorise la sédimentation. Les ciments trop dosés en superplastifiants sont donc eux aussi très sensibles au ressuage. Pour limiter la ségrégation sans pénaliser la maniabilité, il faut augmenter la viscosité du fluide à bas gradient de cisaillement – donc lorsque le fluide est proche du repos, pour éviter la sédimentation – et la diminuer aux forts taux de cisaillement – pour permettre la manipulation, le pompage, etc.

La diminution aux forts taux de cisaillement peut être obtenue, comme nous l'avons vu, par l'optimisation du remplissage granulaire. À faible taux de cisaillement, la solution consiste à ajouter un composant formant une sorte de réseau tridimensionnel dans la pâte : ce réseau maintient en place l'ensemble des particules. On sait former ce type de réseau de deux façons.

La première consiste à ajouter des macromolécules de type « polysaccharide ». Ces molécules portent des groupes chimiques qui forment des liaisons faibles, notamment avec les ions calcium. Au repos, elles créent entre elles un réseau de liaisons faibles qui tissent un véritable filet dans la phase aqueuse de la suspension : les particules sont donc maintenues en place et ne sédimentent pas. Mais ces liaisons sont fragiles : dès qu'un cisaillement est appliqué à la pâte, les liaisons sont détruites et les molécules se déplacent dans l'écoulement indépendamment les unes des autres. On ne pénalise donc pas (ou seulement de façon limitée) la viscosité.

Cette solution se heurte toutefois à un certain nombre de difficultés : notamment, le dosage de ces formulations doit être réalisé avec une grande précision. Or le dosage de précision sur un chantier de BTP est toujours délicat. Une seconde solution consiste à construire le réseau tridimensionnel avec des constituants minéraux. La société Rhodia a ainsi mis sur le marché une silice ultra-fine (les particules élémentaires font de 50 à 100 nm) qui améliore beaucoup la rhéologie des bétons, notamment des bétons pompables. Les particules de silice se placent dans les interstices des particules de ciment et des graviers, et y jouent deux rôles. D'une part, *via* des interactions dont la nature resterait d'ailleurs à préciser, elles forment au repos le fameux réseau tridimensionnel capable de « figer » le fluide et de bloquer la sédimentation. D'autre part, elles améliorent le remplissage granulaire et à ce titre, diminuent la viscosité lors de l'écoulement.

Les applications en sont multiples. Par exemple, on a pu avec ce type d'adjuvant remplir des coffrages par injection à partir du pied de coffrage (et non plus par coulage à partir du haut) ce qui améliore la qualité des parements (plus d'air « capturé » dans la structure), et accélère beaucoup le chantier (plus de grues montant les bennes de béton jusqu'en haut du coffrage).

Un deuxième exemple a été largement évoqué dans la presse : il s'agit du record du monde de la distance de pompage, établie lors de la réfection d'un tunnel de conduite forcée. Le béton a pu être pompé sur une longueur de 2 015 m grâce à l'emploi d'une boue de silice colloïdale.

3. Les fluides de forage

Les fluides de forage sont des fluides injectés dans les puits en cours de forage, et qui servent à la fois à lubrifier le trépan et à remonter à la surface les déblais produits.

3.1. Les performances requises

3.1.1. Le transport des déblais

Le fluide de forage doit d'abord être capable d'entraîner les déblais vers la surface, alors que ceux-ci ont tendance à retomber en fond de puit sous l'effet de la sédimentation (*cf.* § 1 et 2). Il faut donc donner au fluide une viscosité suffisamment grande pour ralentir au maximum la chute des déblais.

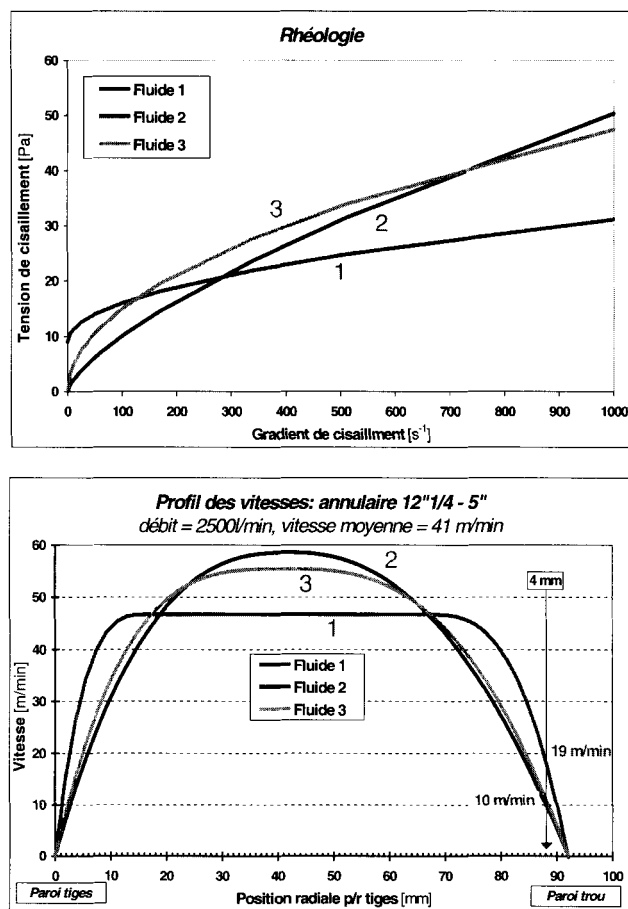


Figure 6.13 : Profils de vitesse de différents fluides dans une conduite de section cylindrique.

De plus, pour bloquer les déblais dans les phases d'arrêt du forage (lorsque le fluide est au repos), il est préférable que le fluide possède un seuil d'écoulement. En première approximation, le déblai ne sédimente plus lorsque le seuil d'écoulement du fluide dépasse la contrainte imposée par son poids apparent. Dans la pratique on constate que le fluide de forage doit avoir un seuil d'écoulement supérieur à 5 Pa.

Cependant, ces deux critères ne sont pas encore suffisants. Le transport des déblais est surtout délicat dans les puits inclinés, avec une zone critique entre 40 et 60° d'inclinaison par rapport à la verticale. Les déblais ayant tendance à se déposer sur la paroi du trou sous l'effet de la sédimentation, l'idéal est d'obtenir une vitesse du fluide aussi élevée que possible à proximité de la paroi.

Or, en l'absence de glissement, la vitesse d'un fluide est nulle le long des parois. Dans le reste du fluide, le profil de vitesse dépend du comportement rhéologique. La figure 6.13 illustre différentes formes de profil de vitesse au sein d'une conduite

de section cylindrique, associées à différents comportements. Pour un fluide newtonien, le profil de vitesse est parabolique (Fluide 2). Pour un fluide rhéofluidifiant (Fluide 3) le profil des vitesses est un peu aplati. Cet effet est encore accentué pour un fluide à seuil (Fluide 1) : à des débits pas trop élevés la vitesse est pratiquement constante dans l'ensemble du fluide, à l'exception de la proximité immédiate de la paroi. À ce stade, le comportement idéal d'un fluide de forage est donc rhéofluidifiant, avec un seuil d'écoulement.

3.1.2. *Le problème des pertes de charge*

Une viscosité (et donc éventuellement un seuil d'écoulement) trop élevés entraînent des pertes de charge importantes, c'est-à-dire que les pressions à appliquer à l'extrémité des conduites pour faire circuler le fluide sont trop importantes. Cela peut induire une pression en fond de puit trop élevée et si celle-ci dépasse la pression de fracturation des terrains, il en résulte des pertes de fluide et/ou une déstabilisation de la paroi du puits. Par ailleurs l'injection du fluide se fait par l'intérieur des tiges de forage et, généralement, le régime d'écoulement y est turbulent avec des pertes de charge importantes. Donc une viscosité trop élevée peut induire une pression d'injection trop grande, que ne pourront pas assurer les pompes de circulation.

La formule utilisée pour le calcul de la perte de charge, ou de la surpression pour la remise en mouvement de la colonne, est la suivante :

$$\Delta P / \Delta L = 2 \cdot Gel / (Re - Ri)$$

où *Gel* est la valeur du gel du fluide, autrement dit le seuil de contrainte du fluide, *Re* et *Ri* les rayons externe et interne de l'espace annulaire par lequel on injecte, et $\Delta P / \Delta L$ est la perte de charge « statique » due au gel. Cette formule est simple à exploiter. Le problème pratique vient de l'évolution du paramètre « *Gel* » avec le temps de repos (thixotropie) et les conditions de pression et température du fluide de forage. Cette évolution est en générale trop importante pour une simulation réaliste. Le seul moyen efficace est de disposer de capteurs de pression en fond de puits (équipement qui commence à se développer).

Nous donnons dans la figure 6.14 l'exemple d'un essai de transmission en fond de puits d'une pression appliquée en tête. Ce test avait été conduit pour vérifier la pression à appliquer en tête pour l'ouverture séquentielle de vannes de fond commandées par des paliers de pression.

On constate que, du fait des caractéristiques particulières de la boue (seuil, thixotropie), toute la pression appliquée en tête de puits n'est pas transmise en fond de puits. Il est donc souhaitable d'optimiser la formulation du fluide de forage de façon à avoir des valeurs de gel aussi faibles que possible (compatible avec l'absence de sédimentation), et surtout évoluant peu dans le temps.

3.1.3. *Le comportement en pression et température*

Le problème est d'autant plus compliqué que le fluide de forage rencontre des pressions et des températures différentes durant son circuit dans le puits. Dans le

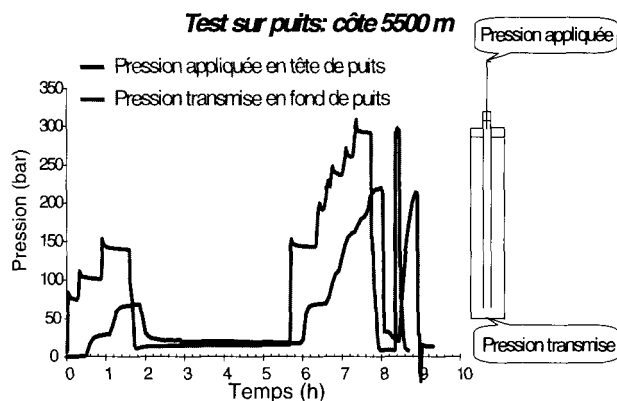


Figure 6.14 : Essai de transmission en fond de puits d'une pression appliquée en tête.

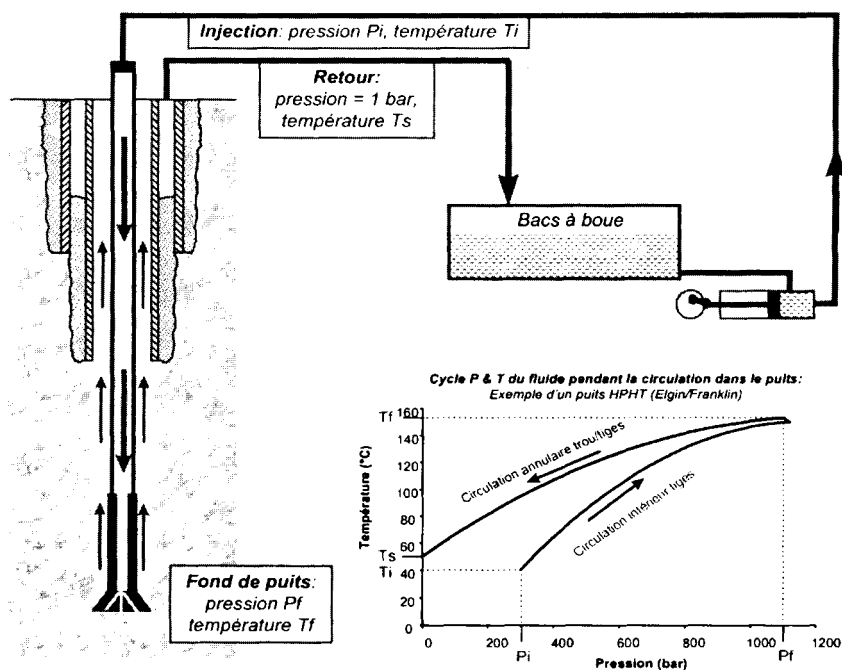


Figure 6.15 : Circuit d'un fluide de forage dans un puits.

groupe TotalFinaElf, par exemple, les conditions extrêmes qui sont rencontrées sont des basses températures lors des forages en mer profonde (4 °C) et des hautes pressions et hautes températures dans les forages profonds (205 °C et 1 100 bar sur Elgin/Franklin).

La figure 6.15 illustre le circuit du fluide de forage dans le puits, ainsi que son « trajet » dans l'espace (pression , température).

En règle générale, la viscosité diminue avec la température et augmente avec la pression. Cependant, les effets quantitatifs sont très variables suivant le type de fluide (à base d'huile ou à base d'eau) et suivant les additifs intervenant dans la composition (polymères, argiles, alourdissants...). De plus, l'effet peut être différent suivant le gradient de cisaillement, avec, par exemple, une augmentation des viscosités à faible gradient de cisaillement et une baisse à fort gradient de cisaillement. Il est donc primordial de mesurer les caractéristiques rhéologiques du fluide de forage aux couples (pression, température) auxquels il sera exposé durant sa circulation. Il est important de coupler pression et température, car ces deux paramètres ont généralement des effets opposés sur la rhéologie, et peuvent donc se compenser pour tout ou partie.

3.2. La détermination du comportement mécanique

3.2.1. La mesure

Dans les laboratoires, on utilise toutes les géométries usuelles (rotatifs à cylindres coaxiaux, cône-plan, capillaire...), mais il est nécessaire d'utiliser des appareils capables de supporter des fluides fortement chargés en matières solides abrasives. On dispose aussi d'appareils capable, d'effectuer des mesures à haute pression et haute température (1 300 bar, 220 °C).

Sur les sites, la rhéologie du fluide de forage est régulièrement mesurée à l'aide d'un appareil de chantier. C'est un rhéomètre à cylindres coaxiaux pouvant générer des gradients de cisaillement de 0 à 1 020 s⁻¹. Il permet de faire des mesures en température (jusqu'à 80-90 °C) à pression atmosphérique. Sur certains sites, des échantillons de fluide de forage sont aussi périodiquement envoyés sur la base de la société de service, pour effectuer des mesures en pression et température.

La rhéologie du fluide de forage étant un paramètre important, le suivi sur site est réalisé de plus en plus sérieusement, et la formulation régulièrement adaptée pour ajuster cette rhéologie aux préconisations. Toutefois il s'agit toujours d'une mesure discontinue sur des échantillons prélevés dans les bacs de circulation et/ou en sortie de puits. Des tentatives sont régulièrement faites pour développer des systèmes de mesure en continue en sortie ou en entrée du puits, ou encore en fond de puits.

3.2.2. Les modèles rhéologiques

Les fluides de forage sont des fluides à seuil rhéofluidifiants. Les modèles rhéologiques les plus utilisés pour les représenter sont donc les modèles de Bingham, d'Ostwald et d'Herschel-Bulkley (en cisaillement simple : $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$). Dans le passé, ce sont surtout les modèles de Bingham et d'Ostwald qui ont été utilisés car ils donnent lieu à des formules de calcul des pertes de charge assez simples et bien documentées. Actuellement c'est le modèle d'Herschel-Bulkley qui s'impose, car il est plus universel et représente mieux le comportement des

fluides de forage. Les modèles de Bingham et d'Oswald sont trop simplistes, et peuvent induire des erreurs importantes par rapport au comportement réel du fluide. La contrepartie de cette modélisation plus fine est la complexité des formules de perte de charge, et l'absence de solution analytique qui impose un certain empirisme des calculs (même en écoulement laminaire). Toutefois les ordinateurs apportent des solutions en permettant d'effectuer des calculs itératifs, lourds mais efficaces. Il est possible que les caractéristiques viscoélastiques du fluide aient également une importance sur le comportement dans les puits. Ces propriétés seront donc probablement prises en compte dans les modèles futurs.

3.3. La formulation

3.3.1. *Les gels*

Comme nous l'avons vu, les fluides de forage sont de préférence des fluides à seuil rhéo-fluidifiants. Comment donner cette caractéristique à un liquide à base d'eau ?

Une solution (peu coûteuse) consiste à ajouter des particules très fines telles que de l'argile. Certaines particules d'argile ont tendance à s'agglomérer dans l'eau en formant un réseau tridimensionnel (Encadré 6.6). On obtient ainsi un gel. L'avantage de ces matériaux est que les forces d'interaction qui lient ces particules sont fragiles : une faible agitation suffit à briser le réseau, donc à fluidifier la suspension. On obtient effectivement un fluide rhéofluidifiant avec un seuil d'écoulement.

3.3.2. *L'influence des déblais*

L'intérêt des particules argileuses est qu'elles sont souvent générées par le forage lui-même... donc ne coûtent rien. Cependant le forage dans un terrain argileux peut aussi générer une concentration en argile trop importante, et donc un seuil d'écoulement et une viscosité incompatibles avec le pompage. Pour éviter cela, on peut réduire la concentration en solides fins dans le fluide de forage grâce à des appareillages de traitement des solides (centrifugeuses et hydrocyclones). La concentration en solides fins est alors régulièrement mesurée pour éviter toute dérive.

En tout état de cause, le fluide de forage qui remonte dans l'espace annulaire entre trou et tiges de forages est chargé en solides. Les calculs hydrauliques doivent tenir compte de l'influence de cette charge complémentaire par rapport au fluide initial. Cette influence se situe à deux niveaux : augmentation de la densité du fluide et variation de son comportement. L'effet de densité est simple à modéliser car on inclut le poids des déblais dans la densité équivalente du fluide. L'effet sur le comportement est plus complexe et n'est que rarement pris en compte.

Encadré 6.6. L'agglomération des particules d'argile

Les argiles constituent un monde complexe et fascinant, impossible à évoquer en quelques lignes. Nous ne donnerons donc ici qu'un aperçu très rapide de la physico-chimie de certaines argiles et des conséquences qu'elle peut avoir sur leur comportement rhéologique.

Les montmorillonites de sodium (que l'on trouve dans les bentonites utilisées comme boues de forage) se présentent sous la forme de plaquettes très fines : la longueur et la largeur sont de l'ordre de la centaine de nanomètres, tandis que l'épaisseur est de l'ordre du nanomètre. Ces plaquettes sont des cristaux d'aluminosilicates de sodium, c'est-à-dire un mélange parfaitement organisé d'atomes de silice, d'alumine, d'oxygène et de sodium.

L'organisation des atomes au sein de la plaquette est telle que les deux faces sont constituées d'un arrangement d'atomes bien particulier tandis que les tranches sont constituées d'un autre type d'arrangement. Or dans un milieu aqueux ordinaire, les premiers portent une charge négative tandis que les seconds portent une charge positive. L'aspect de la particule d'argile est donc celui de la figure 6.16.

L'expérience montre que ce type d'argile, mis en suspension dans l'eau et mélangé énergiquement pour bien disperser les plaquettes à l'instant initial, forme en peu de temps un gel. On a donc suspecté très vite une agglomération des particules formant un réseau tridimensionnel. Compte tenu de la cristallographie que nous venons d'évoquer, cette agglomération était attribuée à une attirance des faces « - » et des tranches « + », donnant *in fine* un aspect de « château de cartes » à l'agglomérat (Fig. 6.17).

Cependant, une telle organisation n'a jamais pu être clairement mise en évidence. Il est vrai que les difficultés expérimentales sont nombreuses :

- la taille des particules limite les techniques d'observation disponibles. Le grossissement du microscope électronique à transmission est nécessaire ;
- malheureusement cette organisation, présente dans l'eau, disparaît si l'on sèche la suspension - ce qui est nécessaire pour les techniques de microscopie électronique ;
- lorsque l'on fait appel à des techniques indirectes (diffusion de neutrons, diffusion de la lumière, RMN...), le caractère imparfait de ces matériaux naturels rend difficile l'interprétation des résultats.

Finalement, les travaux les plus récents montrent que l'agglomération fait plutôt appel à une organisation en « paquet de carte bousculé », dans lequel les particules sont liées faces contre faces, en paquets séparés par de grands pores. Cependant, les forces d'interaction qui conduisent à cette forme d'agglomération ne sont pas parfaitement modélisées, et cette interprétation ne fait pas encore l'unanimité.

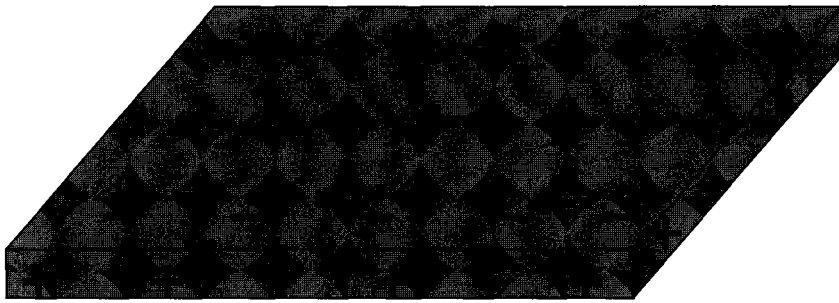


Figure 6.16 : Charges d'une particule d'argile.

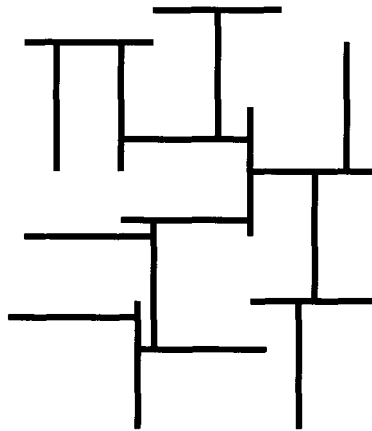


Figure 6.17 : Agglomérats de particules d'argile en « château de cartes ».

3.3.3. Les additifs organiques

Une autre solution pour que le fluide possède un seuil d'écoulement et un comportement rhéofluidifiant consiste à rajouter certains polymères. Cependant il n'est pas possible d'utiliser des solutions trop onéreuses, car le forage impose une manipulation de très grands volumes de liquide. De plus, ceux-ci peuvent être rejetés directement dans le milieu naturel : tout ajout doit donc être biodégradable.

3.3.4. Le comportement en pression et température

D'une manière générale, la viscosité du fluide de forage augmente avec la pression et diminue avec la température. La principale cause de cet « épaississement » en pression est l'augmentation de viscosité du fluide de base avec la pression (eau, mais surtout huile minérale ou synthétique). Les deux principales causes de la « fluidification » en température des fluides de forage sont :

- la baisse de viscosité du fluide de base (eau, mais surtout huile minérale ou synthétique). Dans ce cas le phénomène est réversible ;

- la baisse de viscosité des polymères, et des argiles, entrant dans la formulation des fluides de forage. Ce sont principalement des changements d'activité physico-chimique, ou de structure (rupture de chaînes carbonées, déstructuration d'hélices...). Dans le cas de changement d'activité physico-chimique, le phénomène est réversible, mais il ne l'est plus dans le cas de rupture de structure.

4. Les matériaux bitumineux en technique routière

Les matériaux bitumineux représentent une classe de produits industriels dont le domaine d'application principal demeure les techniques routières, mais que l'on trouve aussi sous plus faible tonnage pour des applications du type étanchéité, isolation, encres, etc. Nous nous limiterons ici aux matériaux bitumineux pour utilisation en technique routière, pour lesquels les spécifications sont essentiellement basées sur leurs propriétés rhéologiques.

Les matériaux bitumineux utilisés en revêtements routiers sont essentiellement des enrobés, c'est-à-dire des mélanges de granulats et d'un liant, typiquement du bitume, dans des proportions massiques de l'ordre de 95 % et 5 % respectivement, mais qui varient en fonction du type d'enrobé. En pratique, les enrobés ont des teneurs en vide qui peuvent aller jusqu'à 25 % (en volume) pour des applications particulières comme les enrobés poreux (bétons bitumineux drainants BBD_r), mais qui sont en général autour de 5 % pour les enrobés standards français, tels que les bétons bitumineux semi-grenus (BBSG).

Les enrobés sont généralement obtenus par mélange à chaud (autour de 160 °C) des constituants, afin de fluidifier le bitume ; on parle alors d'enrobés à chaud. Il existe aussi des enrobés dits à froid, pour lesquels le malaxage peut se faire à température ambiante car le bitume a été auparavant fluidifié soit par solubilisation dans un solvant ou une huile légère, soit par mise en émulsion dans l'eau. Ces techniques à froid, et en particulier les techniques à l'émulsion, sont assez peu développées à l'heure actuelle pour les enrobés, mais devraient prendre plus d'importance dans le futur grâce aux arguments écologiques en leur faveur, notamment l'absence de fumées à l'enrobage et à l'épandage, ainsi qu'un bilan énergétique plus favorable. Ce paragraphe décrit tout d'abord les propriétés des constituants individuels des enrobés bitumineux, granulats et liants, avant de présenter leurs propriétés générales.

4.1. Les granulats routiers

4.1.1. *Le squelette granulaire*

Une formule d'enrobé bitumineux comprend, outre la teneur en liant, la composition du squelette granulaire, c'est-à-dire la proportion de chacune des classes de granulats. Les granulats, issus du concassage de roches massives et de matériaux alluvionnaires, sont classés par taille, exprimée en fonction de la taille de la maille carrée d (en mm) du plus gros tamis retenant les granulats et la taille

D (en mm) de la maille carrée du plus petit tamis les laissant passer⁵. Ainsi, un granulat 6/10 est retenu par un tamis de maille 6 mm (6,3 mm selon la norme) mais passe à travers un tamis de maille 10 mm. Le plus petit tamis utilisé en France en technique routière est actuellement celui de 80 μm , qui permet de définir les fines comme les particules minérales de taille inférieure à 80 μm (ce tamis deviendra celui de 63 μm dans le cadre de la normalisation européenne). Les enrobés pour couche de roulement, c'est-à-dire ceux qui sont répandus sur la couche supérieure de la chaussée et qui sont donc soumis directement à l'agressivité du trafic, ont généralement une taille maximale de granulat de l'ordre 14, bien que la tendance actuelle soit à des tailles maximales de 10 voire de 6 mm. On parle alors d'enrobés 0/14 (ou 0/10, etc.), puisque les tailles de granulats s'étalent entre 0,08 et 14 mm. La composition du squelette granulaire donne la proportion de chaque classe et des exemples de formule d'enrobés sont donnés dans le tableau 6.1.

Tableau 6.1 : Composition type (en %) de deux enrobés courants, le béton bitumineux drainant (BBD_r) et le béton bitumineux semi-grenu (BBSG).

	BBSG	BBD_r
Liant	6	4,5
< 80 μm	8	8
0,08/2	29	30
2/4	15	15
4/6	18	0
6/10	30	47

Les deux cas décrits dans le tableau 6.1 résument de manière schématique les différentes possibilités qui s'offrent au formulateur, tout en sachant qu'il existe une grande variété d'enrobés bitumineux dont les compositions et propriétés sont normalisées. Le BBSG, enrobé « classique » français, résulte d'une évolution de la technique des enrobés dits denses, pour lesquels on cherche à réduire la quantité de vides laissés dans l'empilement granulaire. Les quantités de chacune des classes granulaires sont choisies en sorte que les vides laissés par l'empilement des gros granulats soient remplis par les granulats de taille juste inférieure, et ainsi de suite jusqu'aux fines. De cette manière, le squelette est compact, ce qui confère deux propriétés essentielles à l'enrobé correspondant : une bonne imperméabilité et un bon blocage des granulats, ce qui limite les risques de déformation permanente (phénomène d'orniérage détaillé plus loin). À l'autre extrême on trouve le BBD_r, dont le squelette est dit « discontinu » car un calibre de granulat n'est pas utilisé. Cela permet justement d'éviter le remplissage des vides laissés par les gros et donc d'obtenir un matériau poreux. L'imperméabilisation de la chaussée, qui est indispensable pour une bonne longévité sous trafic, est alors assurée sous la

⁵ En pratique, la norme XP P18-540 autorise un faible refus sur le tamis D .

couche de roulement. Dans tous les cas, le liant sert essentiellement de colle entre les granulats.

4.1.2. *Propriétés des granulats routiers*

Outre la distribution de taille, qui est le paramètre clé sur lequel peut jouer le formulateur, les granulats routiers doivent satisfaire des critères mécaniques de résistance à l'abrasion et à l'attrition, et présenter une bonne angularité. Ainsi, les granulats concassés sont préférés car leur forme, plus anguleuse que celle des granulats roulés (provenant de gravières), permet de mieux stabiliser le squelette vis-à-vis des déformations permanentes, des formes sphériques étant à exclure puisqu'elles lubrifient l'empilement à la manière d'un roulement à billes. Enfin, une propreté minimale est aussi spécifiée, ce qui permet de refuser des granulats argileux qui pourraient présenter des problèmes de tenue à l'eau.

En couche de roulement, la résistance à l'usure des gravillons est une propriété primordiale puisqu'elle garantit un maintien durable des propriétés d'adhérences qui conditionnent les distances d'arrêts.

4.2. Les liants routiers

4.2.1. *Le bitume*

Bien que d'autres procédés de raffinage existent, les bitumes sont essentiellement les résidus de la distillation, atmosphérique puis sous vide, du pétrole. En jouant sur les températures de distillation on obtient des bitumes durs ou mous. D'une manière générale, les bitumes sont des mélanges d'hydrocarbures contenant quelques hétéroatomes (soufre, oxygène, azote) dans des quantités de l'ordre du pour-cent, qui dépendent essentiellement du pétrole brut d'origine. La masse molaire moyenne de ces hydrocarbures est de l'ordre de $500 \text{ à } 1\,500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Du fait de leur grande complexité, les constituants de produits pétroliers sont généralement séparés en familles génériques, définies par leur solubilité dans divers solvants organiques. Ainsi, les bitumes sont séparés en fraction SARA (pour Saturés, Aromatiques, Résines et Asphaltènes) qui représentent les parties du bitume soluble dans le n-heptane (Saturés), un solvant aromatique type toluène (Aromatiques), un mélange de solvant aromatique et un solvant polaire comme le toluène et le dichlorométhane à 50/50 (Résines). Enfin, les asphaltènes sont les insolubles dans le n-heptane.

Les bitumes peuvent être considérés comme des suspensions colloïdales, où des particules d'asphaltènes (qui regroupent en réalité asphaltènes et une partie des résines) sont dispersées dans une matrice huileuse, les maltènes (Saturés + Aromatiques + autre partie des Résines). Les propriétés mécaniques des bitumes sont donc conditionnées par leur fraction solide et les propriétés des maltènes, notamment leur température de transition vitreuse. À origine de brut constante, les bitumes mous sont ainsi caractérisés par une plus faible fraction solide et une plus basse température de transition vitreuse des maltènes. Ces deux effets contribuent à diminuer la dureté du bitume.

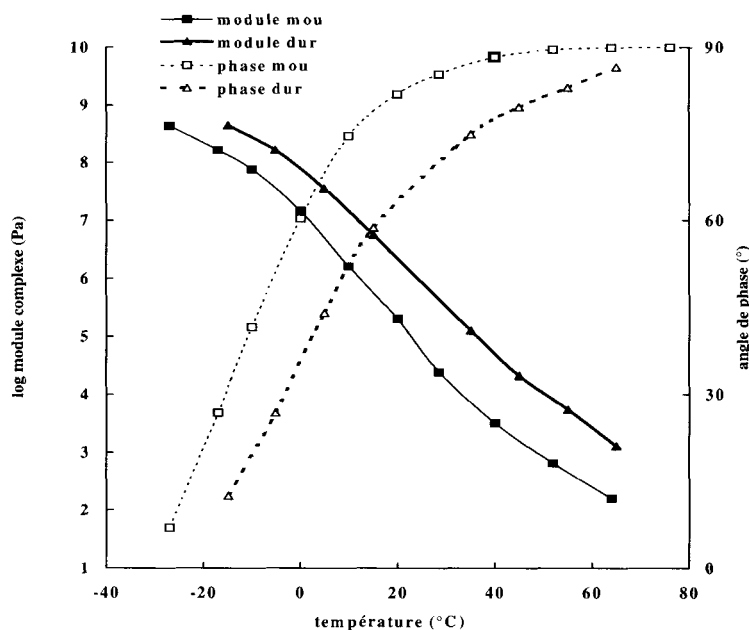


Figure 6.18 : Module complexe en fonction de la température pour deux bitumes provenant du même brut mais de grades différents.

À l'heure actuelle, la consistance d'un bitume est caractérisée par des essais normalisés tels que la pénétrabilité à l'aiguille (NF EN 1426) et la température de ramollissement (NF EN 1427). La pénétrabilité mesurée à 25 °C, exprimée comme la profondeur (en dixièmes de millimètres) à laquelle s'enfonce une aiguille dans le bitume à tester après 5 s d'application d'une charge de 100 g, définit le grade. Les bitumes les plus mous utilisés en France sont généralement des 180/220 (profondeur de pénétration de l'ordre de 200 dixièmes de millimètres) et les plus durs, des 10/20.

Les bitumes étant des matériaux viscoélastiques, leurs propriétés mécaniques peuvent aussi être déterminées plus précisément à différentes températures par des tests de rhéométrie en dynamique qui permettent de suivre le module complexe à diverses fréquences. Ce module complexe est séparé en un module élastique G' et un module visqueux G'' , ce qui permet (*cf.* Chap. 1) de distinguer la part de la déformation élastique, c'est-à-dire instantanée, réversible, et proportionnelle à la contrainte appliquée, de celle qui s'effectue de manière visqueuse, c'est-à-dire fonction du temps d'application de la charge, irréversible avec une vitesse de déformation proportionnelle à la contrainte appliquée. La figure 6.18 montre l'effet de la température et du grade sur la viscoélasticité du bitume. À grade donné, diminuer la température favorise la réponse élastique, et il existe un domaine à basse température où le bitume est essentiellement élastique ($G^* \sim G'$), avec un module en cisaillement indépendant de la température de

l'ordre de 1 GPa. C'est le domaine vitreux, où le bitume est également fragile. Au-delà d'une certaine température – la température de transition vitreuse T_g – le comportement visqueux augmente au point de devenir essentiellement visqueux pour des températures de l'ordre de 60 °C. Dans ces conditions, le module complexe devient pratiquement égal à sa composante visqueuse G'' . Entre ces deux extrêmes, le bitume est donc viscoélastique, ce qui se traduit par une forte dépendance des propriétés avec la température et la fréquence (ou, de manière équivalente, le temps de charge pour des essais à contrainte appliquée constante).

À origine de brut fixe, les bitumes durs se différencient des bitumes mous par une température de transition vitreuse plus élevée ainsi qu'une plus faible dépendance de la réponse mécanique vis-à-vis de la fréquence et une viscosité plus élevée à température donnée liée à l'augmentation de la fraction solide. Au final, augmenter la dureté du bitume revient finalement à déplacer la courbe module-température vers les plus hautes températures tout en diminuant sa susceptibilité à la fréquence.

Le choix d'un bitume pour un enrobé bitumineux s'effectue en fonction du climat et du trafic en service. Les pays nordiques privilégient ainsi les bitumes mous dont les températures de transition vitreuse, et donc de fragilisation, sont plus faibles. À l'inverse, des trafics lourds et lents ainsi que des hautes températures peuvent nécessiter l'emploi de bitumes durs qui rigidifient l'enrobé et diminuent ainsi les problèmes d'orniérage. De nouvelles méthodes de raffinage permettent d'obtenir des bitumes plus durs (bitumes multigrades) sans perdre dans les basses températures. Le choix d'un bitume est donc un compromis entre les propriétés à basse température et celles à haute température. En France, les grades typiques sont des 35/50, et on utilise également de plus en plus de bitumes durs en couches de base, où les variations thermiques sont moindres.

4.2.2. *Les bitumes modifiés polymère*

Afin d'élargir la gamme de température pour laquelle un bitume est utilisable, des additifs polymériques sont parfois ajoutés. Deux types de polymères sont essentiellement utilisés, les caoutchoucs synthétiques, généralement des copolymères séquencés de styrène et butadiène (SB ou SBS) appelés élastomères, ainsi que des copolymères statistiques d'éthylène et d'acétate de vinyl (EVA) ou acétate de méthyl (EMA), appelés plastomères. Dans ces deux cas, le polymère (3 à 6 % en masse) est mélangé à chaud avec le bitume et ce produit est alors utilisé pratiquement comme un bitume classique moyennant quelques précautions liées à sa plus forte viscosité et à son risque de décantation au stockage. On utilise également des déchets de câbles ou des polyéthylènes (1 % en masse dans ce cas), qui ne sont pas mélangés au bitume mais sont généralement introduits dans l'enrobé à l'étape de malaxage avec les granulats.

Ces additifs polymériques améliorent la résistance à la déformation permanente à haute température et sont donc plutôt utilisés pour lutter contre l'orniérage. Toutefois, le polymère introduit se présente sous formes d'inclusions polymériques gonflées par certains composants huileux du bitume au sein d'une

matrice riche en asphaltènes, et agit aussi comme un obstacle à la propagation de fissures. Les propriétés à froid s'en trouvent ainsi améliorées. L'usage de ces additifs reste toutefois limité à certaines applications comme les enrobés drainants ou les enrobés en couche mince, essentiellement du fait de leur coût beaucoup plus élevé que celui des bitumes classiques.

4.2.3. Les émulsions de bitume

La mise en émulsion des bitumes est un procédé ancien qui connaît actuellement un regain d'intérêt suite aux arguments écologiques en leur faveur. La France est un des grands producteurs d'émulsions de bitume, dont l'utilisation principale (60 %) est la technique des enduits superficiels, couramment utilisée sur le réseau secondaire (départementales). On répand d'abord un film d'émulsion puis immédiatement après une couche de granulats. On peut aussi utiliser directement des enrobés à froid (environ 20 % du marché). Dans ce cas, les granulats préhumidifiés sont malaxés avec l'émulsion, et l'ensemble est ensuite mis en œuvre comme un enrobé à chaud.

Le bitume est généralement émulsifié (c'est-à-dire dispersé) à hauteur de 50 à 70 % en masse dans une phase aqueuse contenant un tensioactif, à l'aide d'un moulin colloïdal. On trouve toutefois des procédés d'émulsification utilisant des mélangeurs statiques (procédé hydrodynamique Esso), qui permettent un meilleur contrôle de la granulométrie. L'émulsification est réalisée en milieu acide (pH de l'ordre de 2).

On demande à l'émulsion d'être stable au stockage et de rompre rapidement une fois mise en place. Ces deux propriétés antinomiques imposent au formulateur de bien maîtriser la technique pour éviter une rupture trop rapide qui poserait des problèmes de mise en œuvre et une rupture trop lente qui ne permet pas une réouverture au trafic rapide. La rupture de l'émulsion au contact de granulats, qui représente l'ensemble des phénomènes physicochimiques permettant de passer de l'émulsion au film de bitume, reste toutefois encore mal comprise, même si on sait que trois facteurs interviennent principalement.

Tout d'abord, une partie du tensioactif s'adsorbe en surface des granulats, déstabilisant ainsi l'émulsion.

Ensuite, des échanges ioniques s'opèrent entre le granulat et l'émulsion, qui dépendent de la nature pétrographique du granulat. Aussi, on distingue les granulats acides, c'est-à-dire siliceux, qui échangent peu d'ions avec l'émulsion acide, des granulats basiques, c'est-à-dire calcaires, qui relarguent beaucoup de cations et inversent le pH de l'émulsion acide. La présence de cations et l'augmentation de pH contribuent à déstabiliser l'émulsion.

Enfin, l'évaporation favorise le rapprochement des gouttelettes de bitume et la formation du film de bitume. Ainsi, les conditions climatiques sont d'une très grande importance dans les techniques à froid.

Les deux derniers facteurs cités, à savoir nature pétrographique du granulat et conditions climatiques, expliquent que les techniques à froid demandent beaucoup plus de précautions que leurs équivalents à chaud, et de nombreux

travaux sont en cours afin de formuler des émulsions dont la rupture soit contrôlée en présence de tout type de granulat, permettant ainsi de valoriser ces techniques plus écologiques.

4.3. Les enrobés bitumineux

4.3.1. *La mise en œuvre*

Une fois fabriqué, l'enrobé est mis en place généralement à l'aide d'un finisseur. Cette étape permet de régler l'épaisseur de la couche d'enrobé, qui dépend de sa position dans la chaussée. Les couches d'assises sont plus épaisses (entre 10 et 20 cm) que les couches de surface (entre 1 à 6 cm), et elles apportent sa résistance mécanique à la chaussée. L'enrobé est ensuite compacté de manière à régler sa teneur en vides. À l'exception des enrobés drainants qui sont volontairement poreux (les eaux de pluie pénètrent ainsi rapidement dans la chaussée et s'évacuent vers les parties latérales de la route), on demande aux enrobés de surface d'être imperméables de manière à ce que l'eau ne pénètre pas dans le corps de chaussée. Ceci est réalisé pour des teneurs en vides inférieures à 8-9 %. Toutefois, une teneur en vide proche de 0 % n'est pas souhaitée, car les enrobés trop fermés sont plus sensibles à l'orniérage et présentent un aspect de surface fermé peu rugueux préjudiciable à l'adhérence pneu-chaussée. Dans le cas où la couche de roulement est perméable, l'imperméabilisation du corps de chaussée est réalisée en protégeant les couches d'assises par un film de bitume, généralement obtenu par une émulsion.

4.3.2. *Les propriétés en service*

Les propriétés demandées à l'enrobé en service dépendent de sa position dans la chaussée. Les couches d'assises contribuent à la bonne tenue mécanique de la chaussée, c'est-à-dire sa résistance à la fissuration et à l'orniérage, en réduisant les contraintes sur le sol support. Les propriétés mécaniques des enrobés bitumineux sont un compromis entre celles du liant et celles du squelette granulaire. Ainsi, un enrobé est à la fois viscoélastique du fait de la présence du liant, et plastique à cause du squelette granulaire. On parle ainsi de comportement élastoviscoplastique. Les propriétés viscoélastiques, c'est-à-dire sous faibles déformations, sont schématisées sur la figure 6.19. On observe un module limite élastique de l'ordre de 40 GPa aux faibles températures, correspondant à la vitrification du liant. À hautes températures, on observe également un module limite élastique de l'ordre de 10 MPa, qui correspond au module du squelette granulaire. Ainsi, d'une manière simplifiée, le liant gouverne les propriétés à basses températures et notamment les problèmes de fissuration, alors que le squelette granulaire régit plutôt celles à hautes températures comme les problèmes d'orniérage.

Les couches de roulement contribuent à la sécurité et au confort des usagers : leur rugosité doit être contrôlée et durable de manière à favoriser l'adhérence pneu-chaussée, un bon drainage des eaux pluviales et des projections d'eaux limitées ainsi qu'un faible niveau sonore. Ces propriétés pouvant être

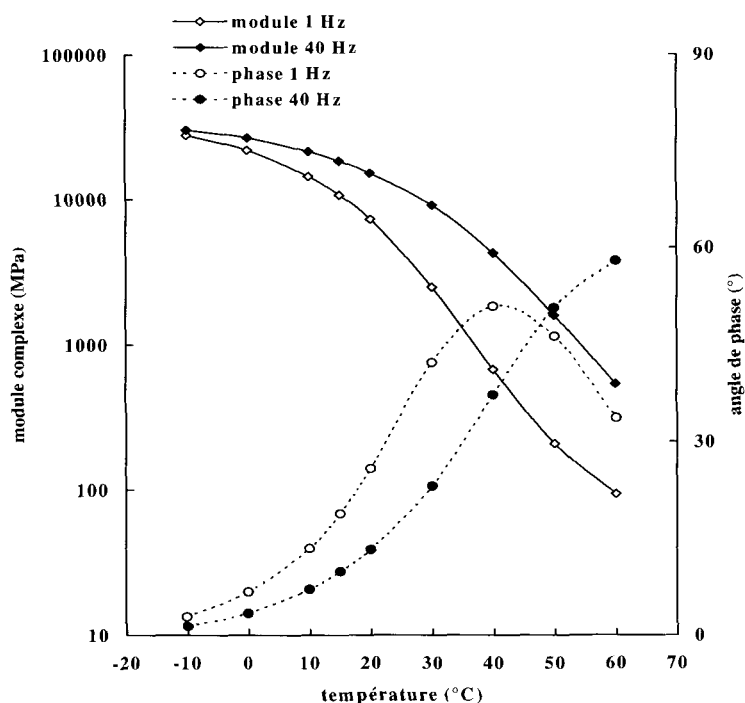


Figure 6.19 : Module complexe en fonction de la température pour un enrobé bitumineux.

contradictoires, un compromis doit souvent être recherché. Les enrobés drainants et les enrobés minces satisfont à l'ensemble de ces critères et sont donc très utilisés, en particulier sur autoroute et sur voies rapides en zone urbaine.

En conclusion, en jouant sur les paramètres de formulation tels que la teneur en liant et la granulométrie des granulats, mais aussi sur le procédé de mise en œuvre (à chaud, à froid, etc.), il existe une panoplie très large d'enrobés bitumineux qui permettent de satisfaire à des exigences diverses telles que les propriétés mécaniques, les épaisseurs, la rugosité, l'esthétique ou encore l'acoustique.



Des crèmes au vernis à ongles

J.-F. Tranchant¹, A. Poulin¹ et J.-L. Grossiord²

La rhéologie constitue une méthode analytique très utilisée et pratiquement indispensable dans l'industrie cosmétique. Elle peut en effet être utilisée aux mêmes fins que dans les autres applications industrielles : elle joue un rôle important dans ce qu'on appelle les procédés, c'est-à-dire la rationalisation des opérations de mélange et de dispersion. Elle fournit une caractérisation très complète et très précise de la structure, permettant des corrélations et des interprétations moléculaires mais aussi une identification et un suivi de stabilité et de vieillissement. Son champ d'utilisation spécifique concerne l'étude des propriétés d'usage du produit cosmétique lors de sa prise, de son étalement et de son maintien.

Introduction

Un produit cosmétique doit posséder en général une rhéologie particulière qui est définie par un comportement pré-requis lors de son application. C'est ainsi que, si l'on désire libérer, par le seul effet d'un étalement sur la peau, une substance active emprisonnée dans la phase aqueuse interne d'une émulsion multiple, cela implique que les globules multiples subissent une fragmentation sous l'effet d'un cisaillement modéré qui simule l'étalement (pour une définition des émulsions multiples, se reporter au § 2.1). De même, les processus de prélèvement et d'étalement d'un vernis à ongle imposent un caractère rhéologique thixotrope. Il est clair que ces exigences sur le comportement rhéologique seront obtenues au prix d'une optimisation de formulation. En outre, un produit cosmétique devra procurer une impression sensorielle agréable et bien définie lors de l'utilisation. Les appréciations sensorielles, telles qu'elles sont énoncées par un panel, permettent généralement de définir des appréciations qualitatives sur la consistance d'un produit liquide ou pâteux ou sur la dureté d'un solide.

¹ Laboratoire de physico-chimie, Parfums Christian DIOR, 45804 St Jean de Braye Cedex.

² Laboratoire de Physique Pharmaceutique, UMR 8612, Université Paris-Sud, 5, rue J.-B. Clément, 92296 Châtenay-Malabry Cedex.

La caractérisation du comportement visqueux d'un lait, du seuil d'écoulement d'un gel ou des propriétés viscoélastiques d'une crème, permet de prévoir et de traduire quantitativement l'évaluation sensorielle. Il est important de souligner que la rhéologie permet également d'évaluer, de contrôler ou d'influencer, outre les propriétés tactiles, d'autres propriétés organoleptiques concernant l'appréciation des teintes engendrées par les pigments colorés, et susceptibles d'être modifiées sous l'influence d'un cisaillement. Si bien que l'évaluation lors de l'étalement d'un produit cosmétique peut faire appel à des stimuli très divers, mettant en œuvre de façon subtile le toucher mais aussi la vue.

C'est ce point de vue très distinctif, orienté vers les applications spécifiques de la rhéologie dans l'industrie cosmétique, que nous développerons principalement dans le présent chapitre. De façon plus générale, ce chapitre illustrera, dans le cas d'un certain nombre de formules cosmétiques, les conséquences, sur le plan de la formulation et de la structure, des propriétés rhéologiques qui sont recherchées lors de l'application. On insistera plus particulièrement sur le rôle, dans la modification et le contrôle des propriétés texturales, à la fois de certains paramètres critiques de formulation et de fabrication, ainsi que de la mise en œuvre lors de l'application.

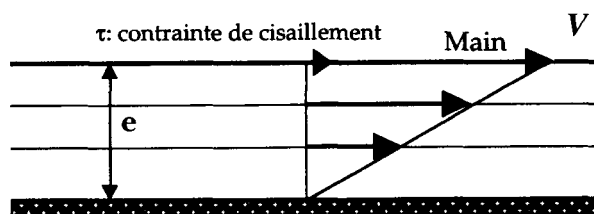
Avant d'illustrer la démarche qui vient d'être définie dans le cas de divers produits cosmétiques tels que les émulsions multiples, les vernis à ongles, les rouges à lèvres..., il est important de définir d'un point de vue rhéologique les conditions de cisaillement mises en œuvre lors de l'application.

1. Rhéologie des conditions d'application

Dans la plupart des cas, l'échantillon est étalé (sur la peau, les lèvres, les ongles...) par cisaillement. Pour prendre l'exemple du cas typique d'une application manuelle d'une crème ou d'un lait, on peut considérer que le produit cosmétique est cisailé entre deux surfaces parallèles, d'une part la surface de la peau et d'autre part la surface de la main.

Sous l'effet de ce cisaillement, le matériau se décompose en couches planes parallèles entre elles, animées de vitesses différentes qui varient continûment entre 0 pour la couche de produit au contact de la peau et V la vitesse de la main (on admet en effet que les couches de matériau au contact avec la peau et la main sont solidaires de ces surfaces ; c'est ce qu'on appelle l'hypothèse de non-glissement à la paroi). La vitesse de cisaillement ou gradient de vitesse $\dot{\gamma}$ caractérise la variation de la vitesse entre les couches limites et est égale au quotient de la vitesse V et de l'épaisseur du produit e (Fig. 7.1).

La valeur de la vitesse de cisaillement dépend par conséquent, non seulement de la vitesse d'application mais aussi de l'épaisseur du produit. Selon la nature des produits cosmétiques et des tests effectués, l'épaisseur peut varier typiquement entre 10 μm et 1 mm. À titre d'exemple, pour calculer l'indice de protection solaire (SPF), la crème est appliquée avec une densité superficielle de 2 $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$, ce qui correspond à une épaisseur moyenne de 20 μm . Si l'on admet par ailleurs que la vitesse d'application est comprise entre 1 $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ et 1 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, on voit que la



Surface de la peau

$$\text{Vitesse de cisaillement : } \dot{\gamma} = \frac{V}{e}$$

$$\text{Viscosité : } \eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Figure 7.1 : Cisaillement d'un échantillon cosmétique sur la peau.

la vitesse de cisaillement peut varier couramment entre 10 s^{-1} et 10^5 s^{-1} . Dans des conditions typiques d'étalement, la vitesse de cisaillement est donc susceptible de varier dans des intervalles étendus, sur environ 4 décades. La vitesse de cisaillement mise en œuvre lors d'autres applications cosmétiques comme l'étalement d'un rouge à lèvres ou d'un vernis à ongle est comprise entre 10^3 s^{-1} et 10^4 s^{-1} .

Il est important de remarquer que, par le simple effet de l'étalement du produit, ou encore par suite de la pénétration ou de l'évaporation, l'épaisseur de l'échantillon est susceptible de varier au cours de l'application. Si bien que, même en maintenant une vitesse d'étalement constante, la valeur de la vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ peut varier de façon critique lors de l'application.

La viscosité de certains échantillons cosmétiques fluides, comme les lotions par exemple, ne dépend pas de la vitesse de cisaillement : il s'agit de liquides newtoniens. Cependant, la plupart des produits cosmétiques sont non newtoniens : cela signifie que leur viscosité dépend de la vitesse de cisaillement. Le plus souvent, les échantillons ont un caractère fluidifiant, ce qui signifie que leur viscosité décroît lorsque l'intensité du cisaillement augmente, et cela de façon parfois critique. Il n'est pas rare, dans le cas de crèmes relativement épaisses, d'observer des variations de viscosité de 3 ou 4 ordres de grandeur lorsque la vitesse de cisaillement croît de 0 à 10^3 s^{-1} par exemple. En conséquence, la texture va dépendre étroitement des valeurs de la vitesse d'étalement, mais aussi de l'épaisseur.

La texture est également susceptible de dépendre de la durée du cisaillement (pour une même intensité) : un grand nombre d'échantillons présentent en effet un caractère thixotrope, ce qui signifie que leur viscosité a tendance à décroître dans le temps lors de l'application d'une vitesse de cisaillement constante.

Nous avons jusqu'à présent supposé que l'étalement s'effectuait à une vitesse constante, si bien que l'on a admis que la vitesse de cisaillement demeurerait elle

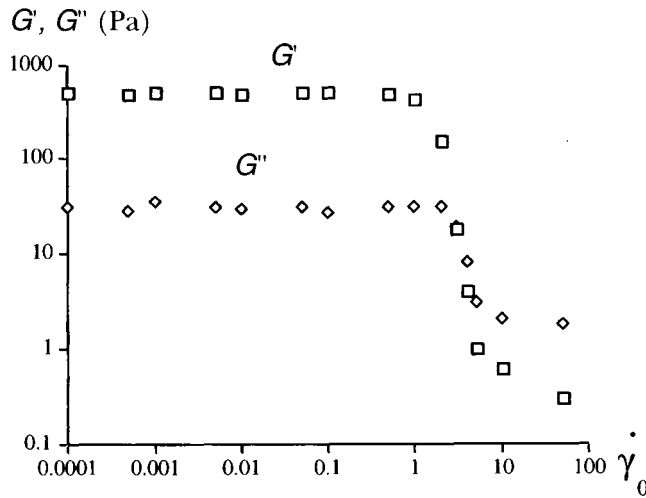


Figure 7.2 : Exemple de l'évolution des modules G' et G'' en fonction de l'amplitude maximale de la vitesse de cisaillement.

aussi constante. Dans la réalité, les mouvements de cisaillement mis en œuvre lors d'une application cosmétique sont pratiquement toujours périodiques (on les supposera oscillatoires pour simplifier), selon des mouvements d'aller et retour et s'effectuent à une fréquence N qui peut varier typiquement de 0,1 à 10 Hz. Cela a des conséquences très importantes : en effet, alors que dans un mouvement de cisaillement permanent, seules les propriétés visqueuses peuvent se manifester, dans un mouvement de cisaillement périodique, les propriétés texturales révèlent une plus grande richesse, puisque c'est l'ensemble des propriétés viscoélastiques qui peuvent s'exprimer.

On a vu précédemment que la viscosité des produits cosmétiques dépendait en général de la vitesse de cisaillement ; il en est de même pour l'élasticité. La figure 7.2 fournit un exemple d'une évolution classique des modules élastique et visqueux d'une émulsion cosmétique sous l'effet d'une vitesse de cisaillement croissante (la vitesse de cisaillement étant définie par sa valeur maximale $\dot{\gamma}_0$ lors du mouvement périodique). On note que, pour les faibles vitesses de cisaillement, l'échantillon manifeste un comportement plus élastique que visqueux ($G' > G''$). Au-delà d'une certaine valeur critique de la vitesse de cisaillement, pour laquelle les deux modules élastique et visqueux présentent une très forte décroissance, c'est un comportement inverse qui peut être observé ($G' < G''$).

Il est intuitivement facile de comprendre qu'un produit cosmétique puisse évoluer d'un état plus élastique à un état plus visqueux sous l'effet d'un cisaillement croissant, à fréquence constante. Il semble plus surprenant a priori, de constater que les propriétés élastiques et visqueuses dépendent étroitement de la fréquence de l'étalement (à intensité de cisaillement constante). La figure 7.3 présente un exemple classique de l'évolution des modules élastique et visqueux

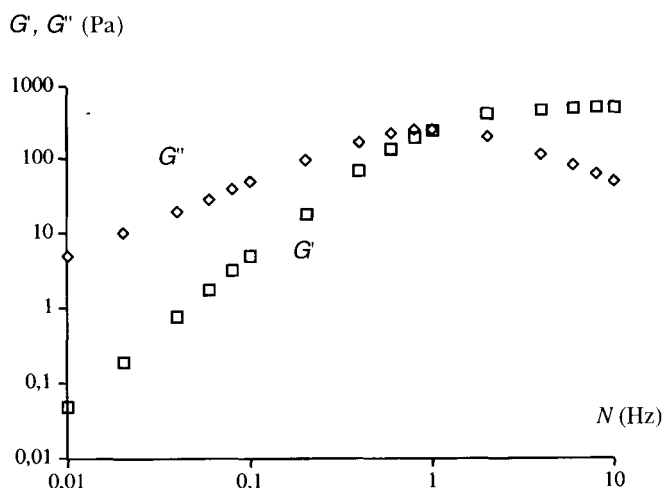


Figure 7.3 : Exemple de l'évolution des modules G' et G'' en fonction de la fréquence.

d'une émulsion cosmétique sous l'effet d'une fréquence croissante (la vitesse de cisaillement maximale étant maintenue constante). On observe que les deux modules élastique et visqueux augmentent avec la fréquence de cisaillement, mais plus lentement pour G'' que pour G' . Si le comportement visqueux est plus prononcé aux faibles fréquences, c'est le comportement élastique qui est plus marqué aux fortes fréquences de cisaillement.

Il est clair que les deux comportements illustrés par les figures 7.2 et 7.3, respectivement en fonction de l'intensité du cisaillement (à fréquence constante), et de la fréquence du cisaillement (à intensité constante), induisent des effets sensoriels significatifs que le formulateur pourra réduire ou amplifier selon les objectifs recherchés.

Il est possible de caractériser les propriétés viscoélastiques des produits cosmétiques à l'aide de rhéomètres rotatifs. Nous avons vu (Chap. 1) que ces rhéomètres permettent de déterminer le coefficient de viscosité, ou les modules élastique et visqueux en soumettant les échantillons à des mouvements de cisaillement dans les conditions qui se rapprochent le plus des conditions en vigueur lors de l'application. La plupart des rhéomètres rotatifs permettent de mettre en œuvre des cisaillements oscillatoires dans un intervalle de fréquence plus large que la gamme des fréquences d'application qui s'étend typiquement de 0,1 à 10 Hz. Il est plus difficile de couvrir l'intervalle des vitesses de cisaillement susceptible, nous l'avons vu, de varier de 10 s^{-1} à 10^6 s^{-1} puisque la plupart des rhéomètres rotatifs ne permettent pas de travailler au-delà de 10^4 s^{-1} . Il est cependant possible, en utilisant des modèles mathématiques d'ajustement, d'extrapoler le comportement expérimental vers les plus hautes vitesses de cisaillement.

Il faut noter qu'il n'est pas indispensable que les géométries utilisées simulent le cisaillement plan, ni d'ailleurs que l'épaisseur du produit soit identique à celle

de l'application ; il est possible de travailler avec d'autres géométries, telles que la géométrie cylindrique coaxiale ou encore la géométrie cône-plateau, mais à condition de respecter les valeurs de la vitesse de cisaillement et de la fréquence correspondant aux conditions d'application.

Les analyses effectuées en cisaillement sont essentielles mais elles se révèlent souvent insuffisantes pour caractériser à elles seules les propriétés texturales lors d'une application. En effet, une application s'effectue rarement par un cisaillement simple, à épaisseur constante. Elle s'accompagne le plus souvent d'un mouvement de traction-compression, qui pourront être simulés à l'aide d'appareils qui sont des pénétromètres contrôlés, encore appelés analyseurs de texture. Les propriétés rhéologiques manifestées lors de ces mouvements sont susceptibles de traduire quantitativement des caractéristiques texturales comme le caractère plus ou moins compressible, collant, filant...

2. Étude des propriétés rhéologiques de produits cosmétiques modèles

Pour illustrer l'intérêt et la puissance des analyses rhéologiques dans l'optimisation de fabrication, des produits cosmétiques de nature et de structure très différentes seront envisagés : les émulsions multiples, les rouges à lèvres, les vernis à ongle.

2.1. Les émulsions multiples

La rhéologie constitue un outil de formulation particulièrement utilisé dans le domaine des émulsions simples concentrées (crèmes). Ces systèmes ont un champ d'application très vaste, qui dépasse largement le seul domaine de la cosmétologie. Leurs propriétés rhéologiques sont bien connues et ont déjà fait l'objet de nombreuses études (Grossiord et Seiller, 1998). C'est pourquoi nous avons choisi d'illustrer l'intérêt et le potentiel des analyses rhéologiques sur un type de crème particulier, à savoir les émulsions multiples eau-huile-eau, qui présentent un potentiel applicatif très prometteur dans le domaine de la cosmétologie. Certaines émulsions multiples sont déjà commercialisées, principalement en raison de leur texture agréable et de leur toucher hydratant. Mais le véritable intérêt de ces systèmes réside dans leur structure vésiculaire qui permet d'encapsuler en phase aqueuse interne des substances actives.

Les émulsions multiples eau-huile-eau sont constituées par des microglobules aqueux dispersés au sein d'un globule huileux. Les globules huileux sont à leur tour dispersés au sein d'une phase aqueuse externe. Ces systèmes présentant deux interfaces, leur formulation nécessite deux émulsionnants : un émulsionnant lipophile qui se positionne à la première interface entre les globules d'eau interne et la phase huileuse, et un émulsionnant hydrophile qui se place à la seconde interface entre les globules huileux et la phase aqueuse externe (Fig. 7.4).

Nous avons vu que les propriétés spécifiques des émulsions multiples proviennent en particulier de leur capacité d'encapsulation en phase aqueuse interne de substances actives qui sont ainsi protégées de l'action du milieu extérieur. Ces

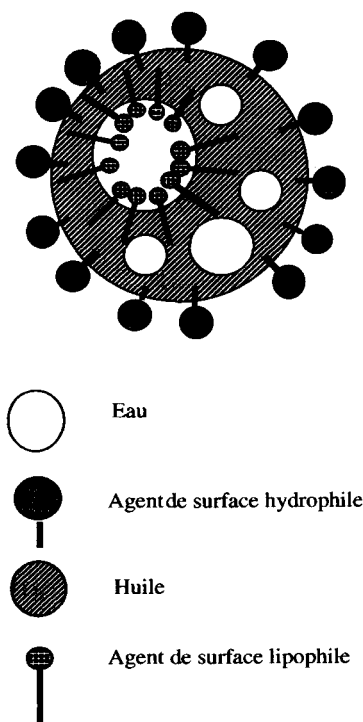


Figure 7.4 : Représentation schématique d'un globule multiple.

substances sont ensuite libérées, au moment de l'application, par rupture des globules huileux et dispersion de leur contenu dans la phase aqueuse externe.

On distingue essentiellement deux circonstances pouvant provoquer l'éclatement.

2.1.1. L'application d'un cisaillement

L'application d'un cisaillement se produit, par exemple lors de l'étalement du produit. Pour qu'il y ait rupture d'un globule huileux, il est nécessaire que la contrainte de cisaillement soit supérieure à la contrainte de cohésion du globule. On déduit de cette condition que la vitesse de cisaillement minimale capable de provoquer la rupture s'exprime quantitativement par une relation simple. Toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de cisaillement minimale est inversement proportionnelle à la taille des globules huileux, ainsi qu'à la viscosité de la phase aqueuse externe :

$$\dot{\gamma}_{\min} = \frac{\sigma}{\eta d}$$

$\dot{\gamma}_{\min}$ est la vitesse de cisaillement, minimale provoquant la rupture,
 σ est la tension interfaciale eau-huile,

η est viscosité de la phase continue,
 d est le diamètre du globule multiple au repos.

Partant de ce cadre théorique et expérimental, il est possible d'obtenir l'ordre de grandeur de la vitesse de cisaillement minimale capable de provoquer la rupture des gouttelettes multiples et donc l'éventuelle libération des molécules actives encapsulées. En prenant pour valeurs de la tension interfaciale et du diamètre des globules multiples, respectivement $10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $10 \mu\text{m}$ (qui représentent des ordres de grandeur typiques), on observe que si la phase continue est une phase aqueuse non épaissie (dont la viscosité serait donc de l'ordre de $10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, la vitesse de cisaillement minimale pour provoquer la rupture sera de l'ordre de 10^6 s^{-1} , ce qui représente une valeur considérable difficile à mettre en œuvre dans la plupart des applications. Cette valeur peut être approchée lorsqu'il s'agit de formules très fluides comme des laits. En revanche, lors de l'étalement de crèmes sur la peau, il semble difficile de dépasser 10^5 s^{-1} et par conséquent impossible d'atteindre 10^6 s^{-1} .

Au contraire, si on utilise pour phase continue une phase aqueuse convenablement épaissie dont la viscosité pourrait par exemple être égale à $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, alors la vitesse de cisaillement minimale pour provoquer la rupture devient égale à 10^3 s^{-1} , ce qui est très raisonnable et ouvre la voie à de nombreuses applications, en particulier dans le domaine des applications cosmétiques.

2.1.2. La création d'un flux aqueux osmotique

la création d'un flux aqueux osmotique réalise un gradient de concentration entre les phases aqueuses interne et externe (gradient de concentration de n'importe quelle espèce hydrosoluble). Si la concentration de la phase interne est supérieure à celle de la phase externe, il va apparaître un flux aqueux osmotique de la phase externe à la phase interne pour tenter de réduire ce gradient de concentration. Sous l'effet de ce flux, les gouttelettes dispersées vont gonfler jusqu'à atteindre une taille critique au-delà de laquelle il y aura rupture et dispersion du contenu des gouttelettes dans la phase aqueuse externe (Fig. 7.5). Le processus est en tout point semblable à celui du gonflement et de l'éclatement des globules rouges du sang plongées dans un plasma hypotonique. Ce flux aqueux osmotique peut être créé au moment de l'application en réalisant une dilution hypo-osmotique de l'émulsion multiple.

On peut suivre en temps réel cette cinétique de gonflement rupture en enregistrant l'évolution de la viscosité sous une vitesse de cisaillement constante au cours du temps. En effet, les valeurs de la viscosité et de la fraction volumique dispersée (huile et phase aqueuse interne) sont étroitement corrélées et varient dans le même sens : lorsque la fraction volumique augmente (gonflement), la viscosité augmente ; lorsque la fraction volumique diminue (rupture), la viscosité diminue. La figure 7.6, qui représente l'évolution au cours du temps de la viscosité relative (par rapport à la phase continue), fournit un exemple d'un tel enregistrement.

La rupture des globules huileux, soit sous l'effet d'un gonflement osmotique, soit sous l'effet d'un cisaillement, ne se traduit pas nécessairement par une

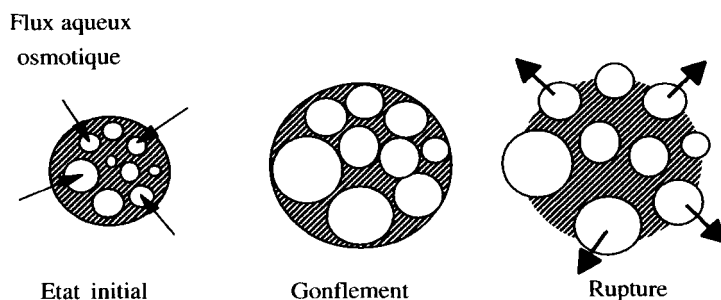


Figure 7.5 : Principe de la cinétique de gonflement-rupture.

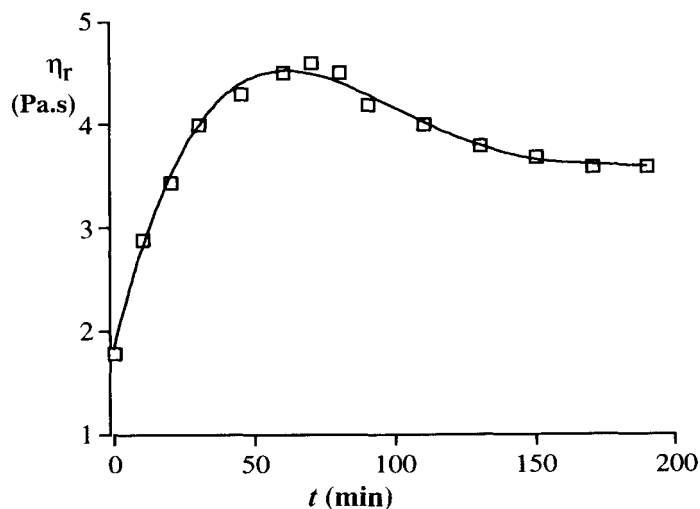


Figure 7.6 : Évolution de la viscosité relative en fonction du temps lors d'une cinétique de gonflement/rupture.

dispersion totale de la phase aqueuse interne dans la phase externe. Si le tensioactif hydrophile est en excès, il peut faciliter la cicatrisation et induire la formation de plusieurs petits globules multiples à partir du globule initial.

Dans le cas où les globules huileux libèrent la totalité de leur contenu aqueux en phase externe, l'émulsion multiple évolue pour donner une émulsion simple, qui selon la formule, est une émulsion huile dans eau ou encore, après inversion de phase, une émulsion eau dans huile.

Un autre exemple de formules cosmétiques pour lesquelles l'analyse rhéologique intervient de façon cruciale, tant en ce qui concerne les propriétés

requis pour une bonne application qu'en ce qui concerne la caractérisation corrélée des propriétés texturelles et colorimétriques, est constitué par les produits de maquillage.

2.2. Produits de maquillage

Les produits cosmétiques colorés sont très « techniques ». En effet, ils associent qualités colorimétriques et texturelles. La couleur est en quelque sorte un « reporter » de l'application. Ainsi « on travaille » un fond de teint, on module l'épaisseur de film d'un vernis à ongle, on appuie plus ou moins fortement sur le stick d'un rouge à lèvres pour obtenir la teinte souhaitée... Ainsi, pour chaque application précise, la texture est optimisée en tenant compte des différents compromis formulatoires, par exemple texture-modes applications, texture-packaging, texture-stabilité...

Un des premiers produits de maquillage où l'approche rhéologique est bien adaptée est le vernis à ongles (Tranchant, 1997).

2.2.1. *Le vernis à ongles*

Dans la vie quotidienne, l'ongle remplit plusieurs fonctions importantes et diverses :

- il protège l'extrémité digitale des traumatismes auxquels elle est régulièrement soumise ;
- il facilite les petits gestes de tous les jours, plus particulièrement dans la préhension de petits objets, et dans l'opération de grattage ;
- il joue enfin un rôle important sur le plan esthétique.

Les vernis à ongles vont contribuer à embellir l'ongle et dans certain cas, à le protéger de nombreux chocs. Commercialement, le vernis à ongles se présente sous l'aspect d'un flacon de 10 à 15 mL fermé par un bouchon pinceau. Un vernis à ongle est généralement composé de six grands types de produits :

- un agent filmogène (nitrocellulose),
- une ou des résines,
- un ou des plastifiants,
- un agent thixotrope (argile modifiée),
- des solvants,
- des pigments.

Les propriétés rhéologiques des vernis sont primordiales : en effet la viscosité doit être élevée au stockage pour maintenir les pigments en suspension, mais diminuer suffisamment sous cisaillement pour permettre une préhension du vernis par le

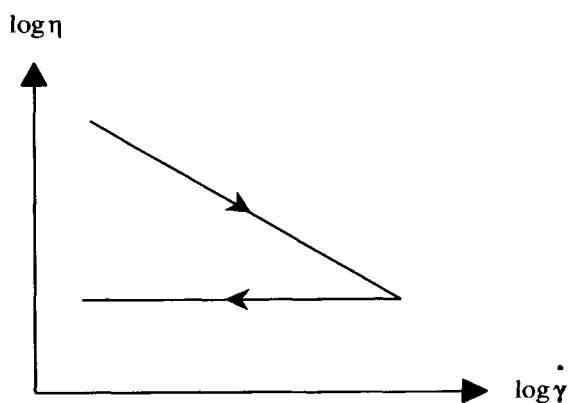


Figure 7.7 : Rhéogramme type d'un vernis à ongle lors d'un cycle de contrainte de cisaillement.

pinceau et une application facile et uniforme. De même, la reprise de viscosité ne doit pas être trop rapide après l'application pour permettre au film de se « tendre » uniformément sans laisser de marques de pinceau, mais suffisamment rapide cependant pour éviter la sédimentation des pigments dans le flacon après utilisation.

Pour répondre à ces contraintes apparemment contradictoires, les vernis à ongles sont formulés pour présenter des propriétés thixotropes (*cf.* Chap. 1), ainsi que le montre le graphe de la figure 7.7, qui présente le profil type d'un rhéogramme de vernis à ongle lors d'un cycle de cisaillement croissant puis décroissant.

Tout en conservant le même type de profil, cette réponse rhéologique est différente selon les formulations de vernis à ongle. Par des études systématiques, il est possible de prévoir les réponses rhéologiques en fonction des paramètres de formulation, ce qui fait du rhéomètre un outil pertinent de développement.

a) Le rôle de la nitrocellulose

La nitrocellulose est un agent filmogène utilisé généralement dans les vernis à ongles. Le poids moléculaire des nitrocelluloses utilisées pour les vernis à ongles varie de 15 000 à 40 000 environ, d'où des viscosités intrinsèques très différentes. Les fabricants de ce polymère classent les différents grades selon leur viscosité. Quand, dans un vernis, on fait varier le grade de nitrocellulose (désigné par la notation E_n , où l'indice n est proportionnel à la longueur de la chaîne), toutes choses égales par ailleurs, on observe une modification des rhéogrammes, ainsi que le montre la représentation schématique de la figure 7.8. On note en particulier que la viscosité à haut cisaillement (c'est-à-dire lors de l'application) varie en raison directe du grade de nitrocellulose.

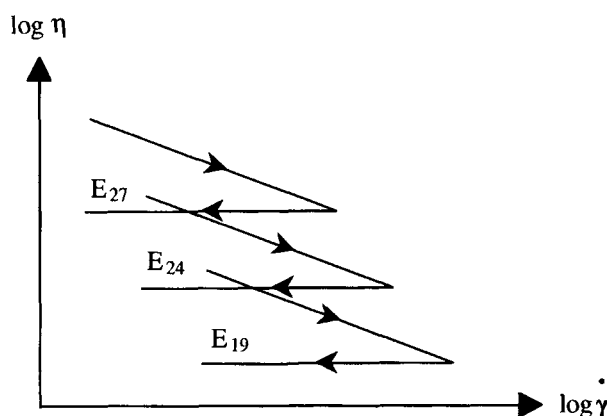


Figure 7.8 : Rhéogrammes d'un vernis à ongle pour différents grades de nitrocellulose lors d'un cycle de contrainte de cisaillement.

b) Le rôle des solvants organiques

Les solvants organiques (acétate d'éthyle, acétate de butyl, toluène) représentent un pourcentage important (environ 70 %) dans la formule d'un vernis. Pour des compromis formulatoires, on peut être amené à changer la proportion relative des solvants entre eux. Différentes réponses rhéologiques sont présentées dans la figure 7.9, correspondant aux compositions suivantes : AE : acétate d'éthyle pur, AB : acétate de butyle pur, T : mélange acétate de butyle/toluène dans la proportion 40/60.

On peut remarquer que :

- la présence de toluène en proportion élevée est responsable d'un comportement newtonien ; on observe en même temps une augmentation de la viscosité à cisaillement élevée ;
- l'augmentation de la proportion relative en acétate d'éthyle a un effet opposé à celui du toluène (diminution de la viscosité à cisaillement élevé et fort hystérésis) ;
- pour l'acétate de butyle, le comportement est intermédiaire entre les deux autres solvants.

Selon le milieu solvant dans lequel l'argile est incorporée, cette dernière peut présenter des comportements thixotropes différents. La structure de l'argile, détruite lors de l'écoulement du produit, est donc susceptible de se régénérer selon des cinétiques différentes qui peuvent être mises en évidence par analyse rhéologique.

L'augmentation au cours du temps de G' , qui représente le module de conservation, jusqu'à une valeur égale à sa valeur initiale (avant étalement) permet de suivre la reprise de la structure élastique présente dans le milieu (ce qu'on appelle aussi la reprise de structure de l'argile, cf. Fig. 7.10).

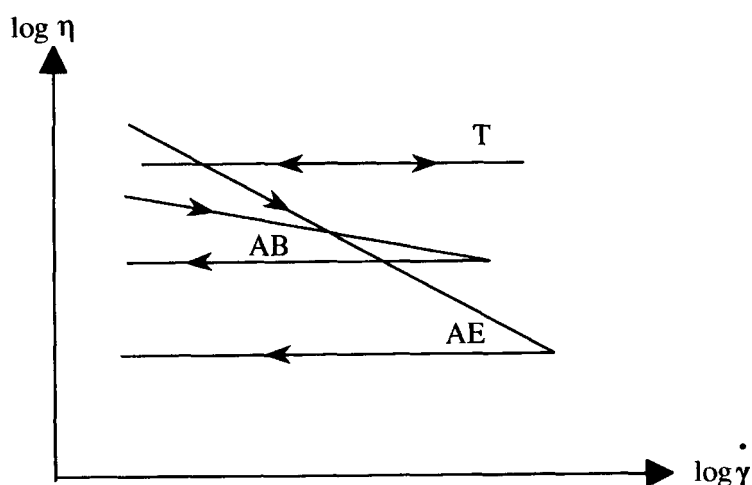


Figure 7.9 : Rhéogrammes types pour différents solvants organiques (T : toluène, AB : acétate de butyle, AE : acétate d'éthyle).

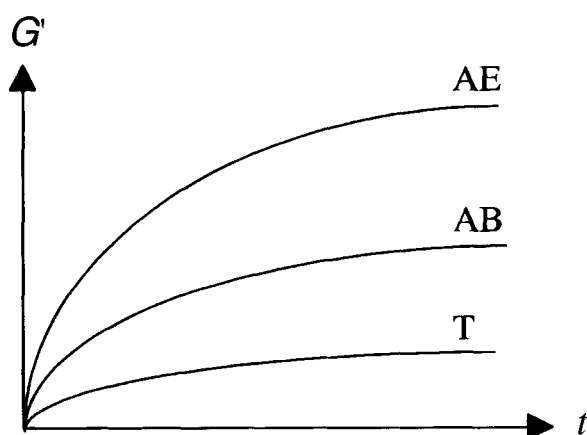


Figure 7.10 : Reprise de thixotropie en fonction du temps pour différents solvants organiques (T : toluène, AB : acétate de butyle, AE : acétate d'éthyle).

Les caractéristiques de ce gel peuvent être influencées, comme nous l'avons vu, par les polarités de solvants, ainsi que par une faible proportion d'eau (de 0,2 % à 1,5 %). Selon la proportion d'eau, on observe une différence de comportement illustrée par les graphes de la figure 7.11, et qui représentent l'évolution des modules G' et G'' (enregistrés pour une fréquence constante égale à 1 Hz) en fonction du temps. On constate que si le comportement du vernis est toujours plus visqueux qu'élastique pour une proportion en eau de 0,2 % ($G' < G''$), il n'en est

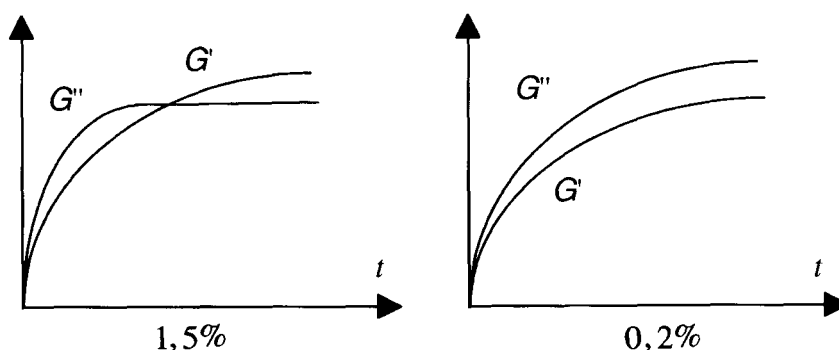


Figure 7.11 : Influence du pourcentage d'eau sur la reprise de thixotropie.

pas de même pour une proportion en eau de 1,5 %, formule pour laquelle on observe un point de croisement au-delà duquel les propriétés élastiques sont plus marquées que les propriétés visqueuses ($G' > G''$), ce qui traduit une structuration de l'échantillon.

Il est possible d'interpréter le caractère thixotrope à partir des propriétés microstructurales des argiles. L'existence de ponts hydrogène entre les plaquettes d'argile est responsable de la formation au repos d'un gel dont la structure rappelle celle d'un château de cartes (Fig. 7.12). Au repos, une telle structure constitue un réseau emprisonnant les particules de pigment et empêchant leur sédimentation. Cependant, par suite de la fragilité des liaisons hydrogène, le réseau est très sensible au cisaillement. Une agitation même modérée, comme celle qui est mise en œuvre en secouant le flacon avant l'usage, est capable de détruire le gel.

Cette rupture n'est pas définitive : si l'échantillon est ramené au repos, une restructuration peut s'effectuer au fur et à mesure de la reformation des ponts hydrogène entre les plaquettes. Cependant cette restauration n'est pas immédiate : contrôlée par l'agitation thermique, elle nécessite un certain temps pour se réaliser.

Il est possible d'analyser cette phase de restauration à l'aide d'un rhéomètre, en enregistrant la reprise au cours du temps des propriétés viscoélastiques juste après l'application d'un cisaillement suffisamment intense pour détruire le gel d'argile. La figure 7.13, qui présente l'évolution au cours du temps des modules élastique G' et visqueux G'' , illustre la cinétique de reprise. On peut considérer que le réseau primitif s'est reconstitué à partir de l'instant où les modules élastique et visqueux sont stabilisés et retrouvent leur valeur initiale avant l'application du cisaillement.

On comprend dès lors que les propriétés du gel d'argile sont susceptibles de répondre aux exigences définies précédemment. Il reste alors au formulateur à optimiser de façon à réaliser le meilleur compromis entre le caractère fluidifiant, le comportement thixotrope et le temps de reprise de la structure. Il est également

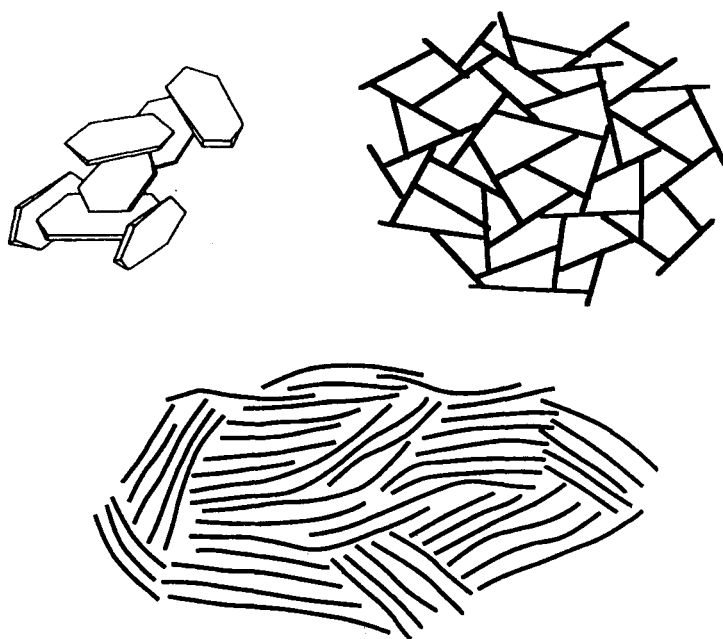


Figure 7.12 : *Structure en château de cartes d'un gel d'argile.*

important de limiter autant que possible certains effets secondaires liés à l'utilisation du gel d'argile. Parmi ces effets préjudiciables, il faut mentionner la synérèse, qui consiste en une séparation du vernis en deux phases distinctes au bout d'un certain temps et qui est favorisée par l'utilisation de solvants organiques polaires ou encore par des traces d'eau qu'il est très difficile d'éliminer totalement.

Cette synérèse est sans doute due au fait que la formation de la structure en château de cartes obéit à une cinétique qui se prolonge relativement longtemps, en particulier en présence d'une concentration suffisante en médiateur de liaison hydrogène (de type solvants polaires). Si l'apparition d'un réseau primitif est très rapide, il semble que ce réseau puisse continuer à évoluer et à se renforcer par formation de nouveaux ponts hydrogène, et cela sur une échelle de temps qui peut être relativement longue. Dans ces conditions, le volume effectif occupé par l'argile (plaquettes + milieu continu emprisonné) diminue au cours de la cinétique, ce qui provoque la séparation en deux phases. Il est clair toutefois que la synérèse ne provoque des effets appréciables qu'à partir d'une proportion suffisante en solvants polaires ou en eau. La figure 7.14 présente l'état d'un vernis contenant 0,2 % et 1,5 % d'eau après 1 mois de fabrication. On observe que la synérèse ne se produit dans ce laps de temps que pour la concentration la plus élevée.

Bien que ce comportement ne fasse pas encore l'objet d'interprétations microstructurales incontestables, il est possible d'émettre quelques hypothèses explicatives. L'argile utilisée est rendue organophile par quaternisation. La forme

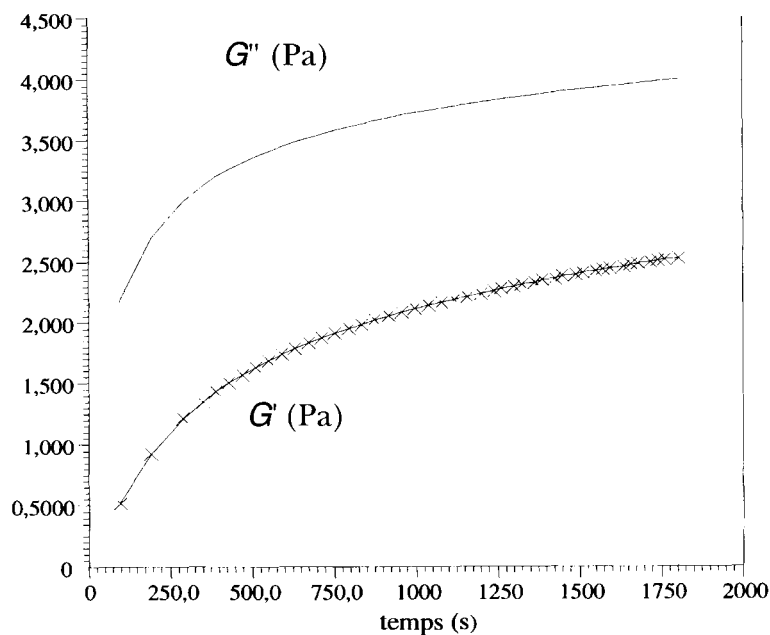


Figure 7.13 : Évolutions des modules G' et G'' au cours d'une restructuration du gel d'argile.

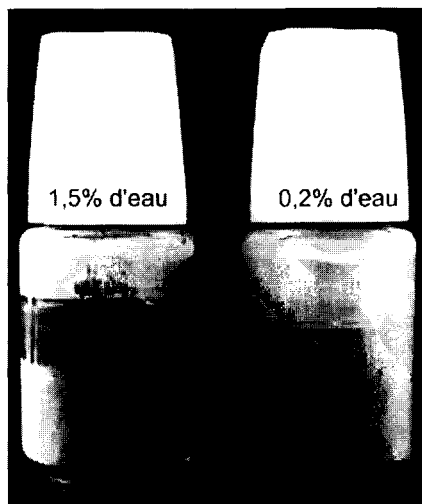


Figure 7.14 : Évolution au cours du temps d'un vernis en présence de traces d'eau.

de l'argile, observée par microscopie électronique à transmission (MET) (Fig.7.15) est celle d'un mouchoir (plaquette), qui se déplie plus ou moins selon le milieu dans lequel il se trouve. Lorsque la polarité du solvant augmente, l'argile

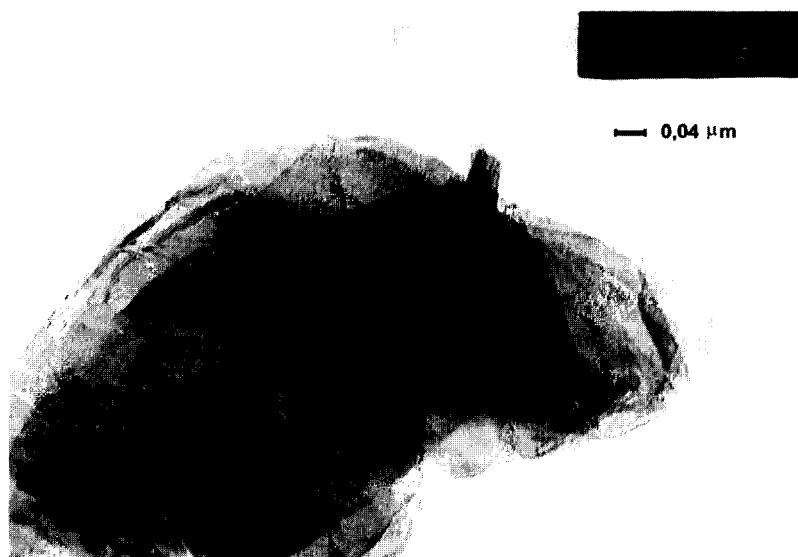


Figure 7.15 : Cliché en microscopie électronique (MET) d'une « plaquette d'argile ».

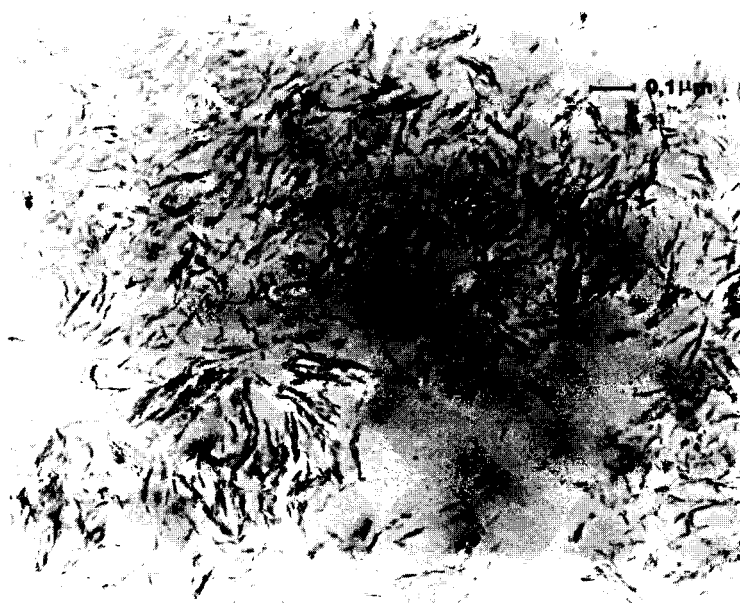


Figure 7.16 : Cliché en microscopie électronique (MET) d'une dispersion d'argile dans le vernis à ongles.

adopte une configuration plus repliée (Fig. 7.16), ce qui provoque une diminution du volume hydrodynamique du château de cartes, et entraîne la synérèse.

2.2.2. Le rouge à lèvres (RAL)

Parmi les différents produits de maquillage, le RAL est le plus utilisé par les femmes. Les RAL sont destinés à donner une couleur attractive aux lèvres et à en modifier l'apparence et le modelé. Un RAL est généralement présenté en bâton de 12 mm de diamètre et 30 mm de long, inséré dans un étui tournant muni d'un couvercle.

Outre la teinte, les qualités cosmétiques requises sont les suivantes :

- le produit doit être facile à appliquer et à démaquiller ;
- le film déposé sur les lèvres doit être souple, brillant, ni trop gras, ni trop sec et doit bien tenir sur les lèvres ;
- le contour du film doit être net et ne pas devenir flou en s'étalant en dehors des lèvres ;
- le produit ne doit pas avoir de goût désagréable ;
- la surface du bâton doit être unie, brillante, sans trous ni mouchetures, ni exsudation des matières grasses ;
- la couleur doit être uniforme et ne doit pas virer après application ;
- le bâton doit pouvoir supporter une température assez élevée sans fondre ni se déformer et ne doit pas devenir trop dur au froid, de façon à rester toujours applicable ;
- les rouges à lèvres ne doivent être ni irritants, ni allergisants, ni toxiques ;
- le bâton ne doit pas casser à l'application.

À partir d'un panel d'une vingtaine de personnes, si l'on suit l'application d'un stick sur les lèvres à l'aide d'une caméra rapide, on fait plusieurs observations :

- * la vitesse d'application est plus rapide sur la lèvre inférieure ($\cong 13 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) par rapport à la supérieure ($\cong 6 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$) ;
- * il est difficile de tendre la lèvre supérieure, ce qui peut expliquer la méthode utilisée par certaines femmes qui consiste à appliquer le rouge à lèvres sur la seule lèvre inférieure puis à assurer le transfert en fermant la bouche ;
- * parfois, l'application s'effectue sur les deux lèvres en même temps, ainsi le rouge à lèvres prend au fur et mesure la forme d'un stick biseauté sur deux faces ;
- * les forces mises en jeu pour des diamètres de 12,1 mm correspondent à des masses de 500 à 1 000 g ;

- * le film déposé est de l'ordre de la dizaine de micromètres suivant la teinte choisie par la panéliste.

Ces différents résultats montrent que l'applicateur pour les lèvres (stick) subit différentes contraintes suivant les consommatrices, d'où l'intérêt de bien caractériser la texture du rouge à lèvres à toutes les étapes de sa fabrication (Poulin et Tranchant, 1997).

Actuellement, les RAL sont des mélanges de corps gras fluides (huiles), pâteux (lanoline) et solides (cire) d'origine végétale, animale ou minérale, dans lesquels sont dispersés les pigments. Cette composition entraîne un mode de fabrication particulier (Tab. 7.1).

Les pigments sont dispersés, broyés et homogénéisés dans de l'huile (huile de ricin) à l'aide, par exemple, d'un broyeur (à billes ou tricylindres). Ce mélange est ajouté aux autres composants qui constituent la base non colorée du RAL. Le tout est maintenu en fusion et agité doucement sous agitateur planétaire, dans une cuve double enveloppe. Après les contrôles analytiques de fabrication de la pâte RAL, le produit est coulé dans des moules refroidis rapidement. Tout au long du processus de fabrication, les paramètres *couleur* et *texture*, importants pour la qualité cosmétique, sont suivis.

a) L'optimisation du broyage des pigments

En raison des contraintes réglementaires, (par exemple la Food and Drug Administration), les pigments utilisés en cosmétique sont livrés sous forme de poudre. Ainsi, leur incorporation dans les fabrications nécessite de les broyer dans des liants appropriés. Dans le cas particulier de cette étude, la dispersion est réalisée dans l'huile de ricin.

Les études de caractérisation mises en œuvre pour optimiser la qualité du broyage sont :

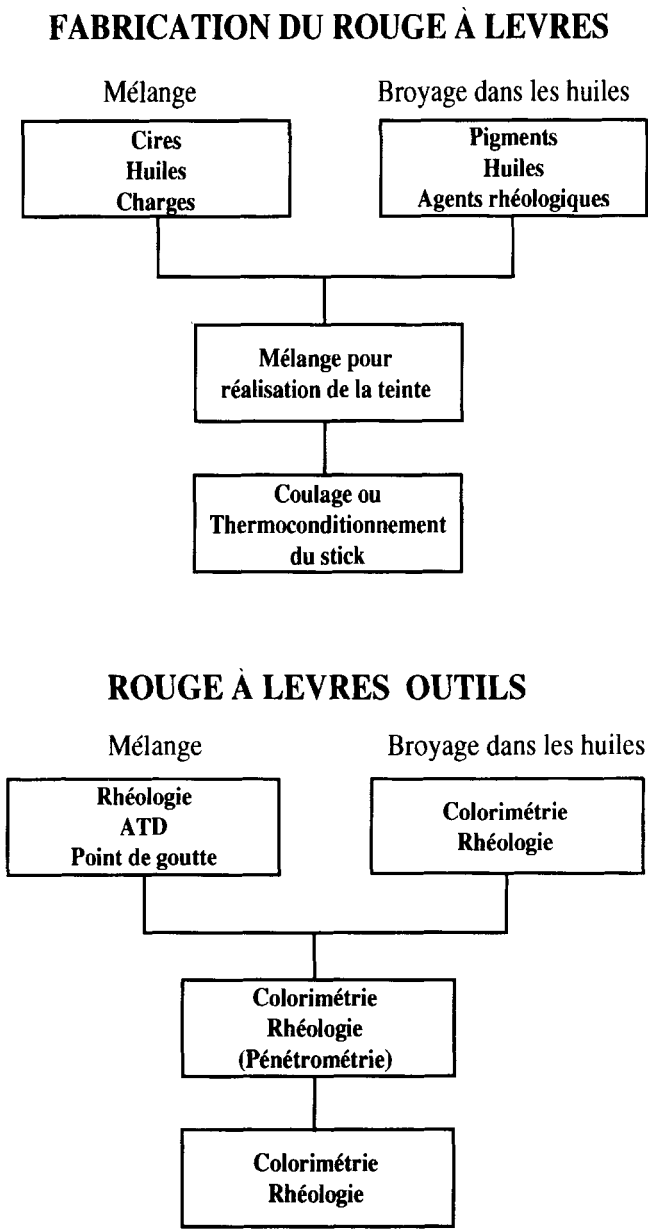
- la rhéométrie (*efficacité du broyage sur la fragmentation des agrégats dans le liant considéré*) ;
- la mesure de la force colorante (*efficacité du broyage sur le développement de la couleur*).

Au stade du laboratoire, il est possible de mesurer la force colorante d'un pigment pour un liant donné, à l'aide d'un broyeur à plateaux et d'un spectrocolorimètre.

Le broyeur (type Muller) est composé de deux disques en verre fritté, l'un fixe, l'autre rotatif. La pression exercée entre ces deux plateaux est réglable par un système de poids agissant sur le plateau supérieur fixe. Un compte-tours permet de quantifier le broyage.

Dans un but comparatif, le développement des pigments est étudié en mesurant la consistance et la force colorante à 50, 100, 200, 400, 800, 1 600 tours. Les analyses rhéologiques ont été réalisées à 20 °C en géométrie plateau-plateau avec un rhéomètre à déformation imposée « Rheometrics RFSII ». Les courbes G' et G'' en fonction de la déformation (Fig. 7.17) montrent l'évolution de la viscoélasticité d'un broyé au fur et à mesure de la fragmentation des agrégats de

Tableau 7.1 : Fabrication du rouge à lèvres et outils de caractérisation de la structure.



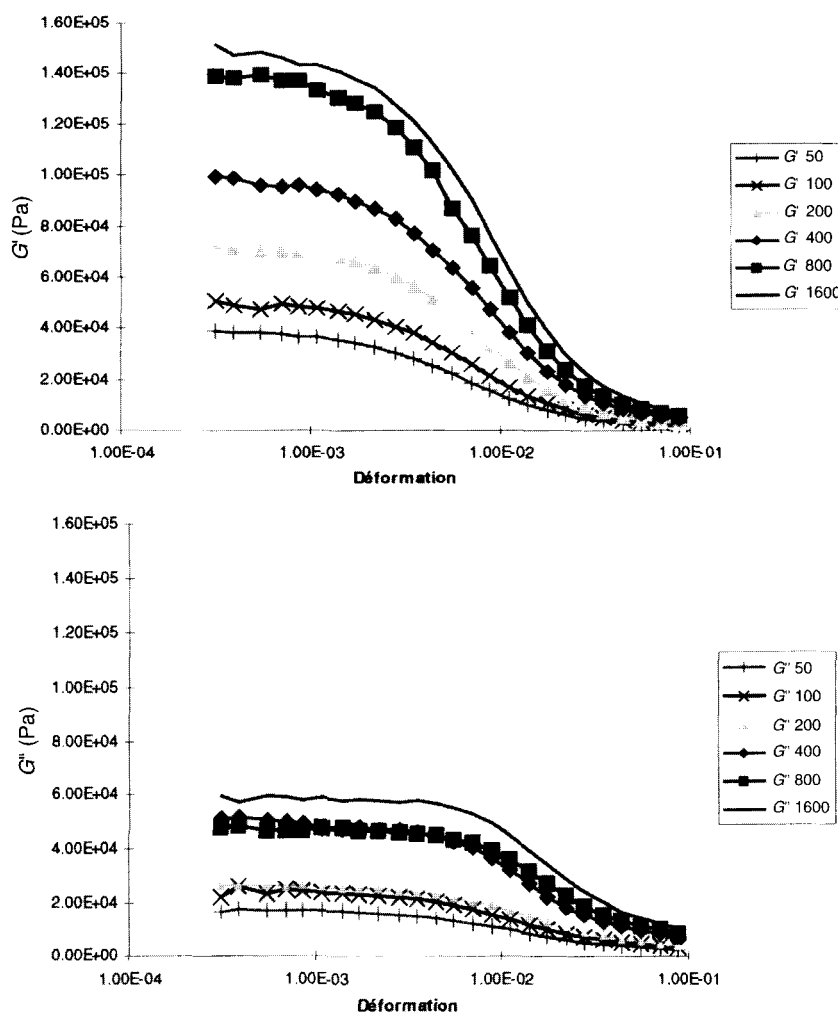


Figure 7.17 : Évolution des propriétés viscoélastiques du DC Red 7 en fonction du broyage.

colorants. L'optimisation du broyage pour le pigment étudié est obtenue à partir de 800 tours, l'évolution après 1 600 tours étant peu significative.

Les analyses colorimétriques sont réalisées avec un spectrocolorimètre « Optronik C22S ». Les différentes étapes du broyage sont mélangées à une base blanche dans des proportions bien définies. L'appareil mesure les coordonnées trichromatiques, K/S_x (bleu-vert), K/S_y (rouge), K/S_z (jaune). K étant la quantité de lumière absorbée par l'échantillon, et S la quantité de lumière diffusée. La courbe de la coordonnée principale (K/S_y pour le DC Red 7) en fonction du nombre de tours permet de visualiser la force colorante du pigment.

L'analyse de ces deux courbes (Figs. 7.17 et 7.18) permet de constater une bonne corrélation entre ces deux techniques. En effet, le développement couleur

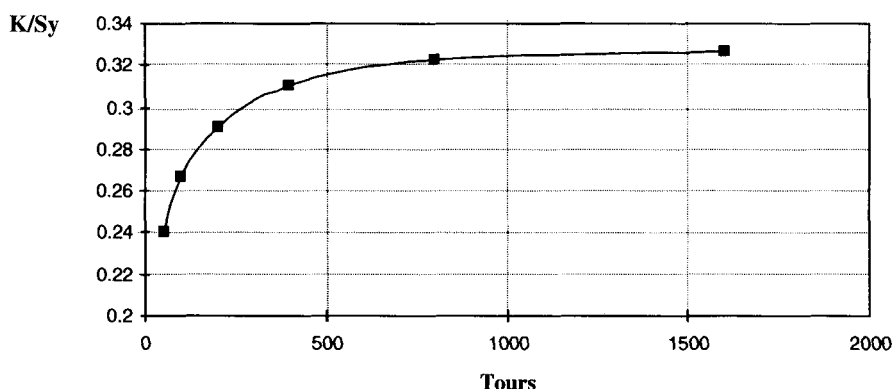


Figure 7.18 : Évolution de la force colorante du DC Red 7 en fonction du nombre de tours.

en fonction du broyage (Fig. 7.18) tend vers une asymptote à partir de 800 tours. Ainsi l'utilisation de ces deux méthodes permet, pour un lot donné, de contrôler le développement du pigment dans le liant considéré. De plus, il est possible de comparer l'efficacité des différents broyeurs du stade laboratoire jusqu'au stade industriel. D'un lot à l'autre, les propriétés physico-chimiques intrinsèques des pigments peuvent être différentes, ce qui justifie le recours aux études sur les réponses rhéométriques et colorimétriques.

b) L'influence de la physico-chimie du pigment sur la réponse rhéologique

Suivant les propriétés du pigment (taille, surface spécifique, etc.), les réponses rhéologiques sont différentes.

Le tableau 7.2 montre que les différences notables entre ces trois oxydes de fer rouge, sont leur taille et leur surface spécifique. Les surfaces de mouillage qui en résultent gèrent le comportement rhéologique et couleur de ces monochromatiques (Fig. 7.19).

Ainsi nous avons des variations de consistance suivant les lots d'un même pigment, comme pour les différents types de pigments. L'interaction entre les constituants du broyage est mesurée.

L'intérêt est maintenant d'évaluer le rôle des pigments dans la formulation d'un RAL. Le coulage s'effectue à une température de 80 °C à 90 °C d'où l'étude de l'effet du pigment sur la consistance de la base fondue, avant thermoconditionnement.

c) Le rôle de la dispersion des pigments dans la base cireuse fondue

Dans le processus de fabrication, cette étape correspond au mélange des monochromatiques sous agitation, dans une base cireuse, de façon à obtenir les différentes teintes de RAL.

Tableau 7.2 : Réponse rhéologique d'un pigment en fonction des propriétés physico-chimiques.

Oxydes de fer rouge	Pourcentage de pigment	Diamètre moyen des particules (μm)	Surface de mouillage (m^2 pour 100 g)	Surface spécifique (m^2/g)	Masse volumique (g/cm^3)	Fraction volumique pigmentaire (%)	Forme	Couleur L = clarté A = rouge B = jaune	Type
Lot 1	60	0,15	600	10	5,6	20,5	Sphères	L = 58,36 A = 27,12 B = 17,06	Viscoélastique
Lot 2	60	0,2	360	6	5,6	20,5	Sphères	L = 58,83 A = 20,38 B = 6,76	Viscoélastique
Lot 3	60	0,25	240	4	5,2	21,7	Sphères	L = 62,66 A = 14,91 B = 1,73	Visqueux

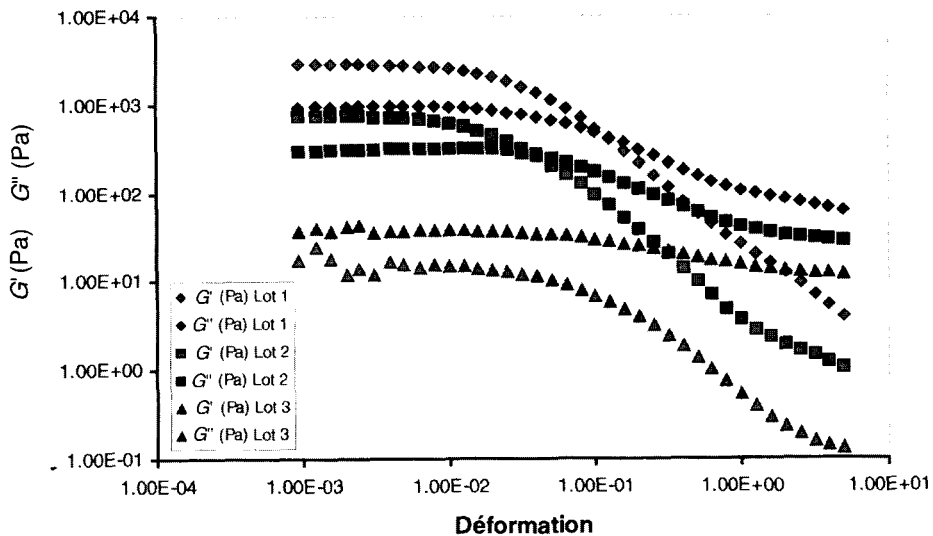


Figure 7.19 : Comparaison des lots 1, 2 et 3 de pigments.

Au cours de cette étape, on contrôle :

- la rhéométrie (*mesure de la viscoélasticité et de la reprise de structure lors du refroidissement*) ;
- la colorimétrie (*ajustement de la teinte par rapport à un standard*).

Compte tenu des différences de consistance des RAL en fonction de la température, nous avons utilisé une géométrie composée d'une cuve solidaire du moteur dans laquelle est fondu le RAL et d'un scissomètre, qui est un système à quatre pales relié aux capteurs de couple, encore appelé système « vane » (Fig. 7.20). Cet outil est plongé délicatement dans l'essai, jusqu'à une profondeur définie.

Il est évident qu'avec ce type de géométrie on ne peut tenir compte que des valeurs instrumentales, c'est-à-dire le couple M (N·m) détecté par le capteur et l'angle de déformation θ (rad) ou la vitesse angulaire de déformation ω (rad·s⁻¹), imposés par le moteur. La comparaison des différents produits est possible, à condition d'utiliser une même géométrie et dans des conditions identiques. Le protocole d'analyse est le suivant.

1. Après avoir fondu le RAL dans la cuve à 86 °C (température de coulage en production), un balayage en vitesse angulaire de déformation allant de 0,002 rad·s⁻¹ à 20 rad·s⁻¹ est appliqué (Fig. 7.21).

Ceci permet d'imposer à tous les RAL des conditions identiques pour les analyses suivantes.

2. Après un temps d'attente de 30 min, la grandeur T^* (N·m) = M/θ en fonction de θ (rad) à 86 °C est enregistrée (Fig. 7.22).

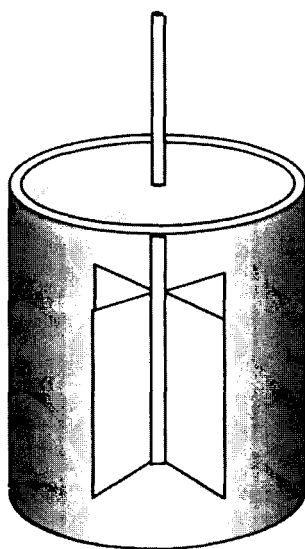


Figure 7.20 : Système « vane ».

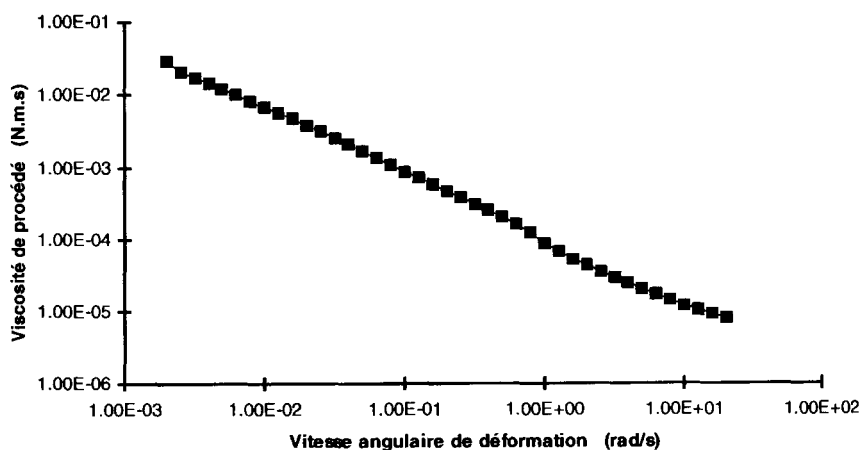


Figure 7.21 : Application d'un balayage en vitesse angulaire de déformation RAL.

3. On refroidit ensuite le RAL de 86 °C à 50 °C à 1 °C·min⁻¹. Simultanément T^* est enregistré en fonction de la température, à faible déformation et à une fréquence de 1 Hz (Fig. 7.23).

Ces trois programmes sont chaînés automatiquement par l'appareillage. À partir de ces différentes analyses, on peut comparer les valeurs de T^* sur le plateau en fonction des teintes. On pourra également comparer les reprises de consistance en fonction de la température en évaluant la pente de la courbe de reprise.

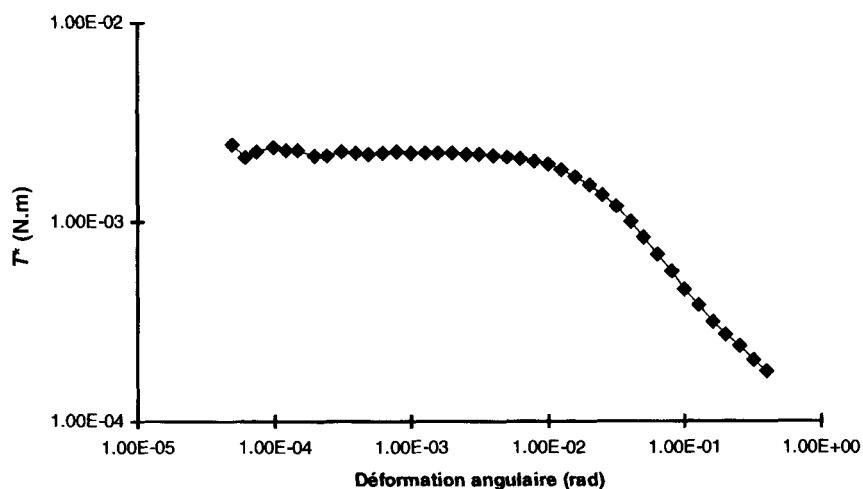


Figure 7.22 : Rhéogramme d'un RAL à 86 °C.

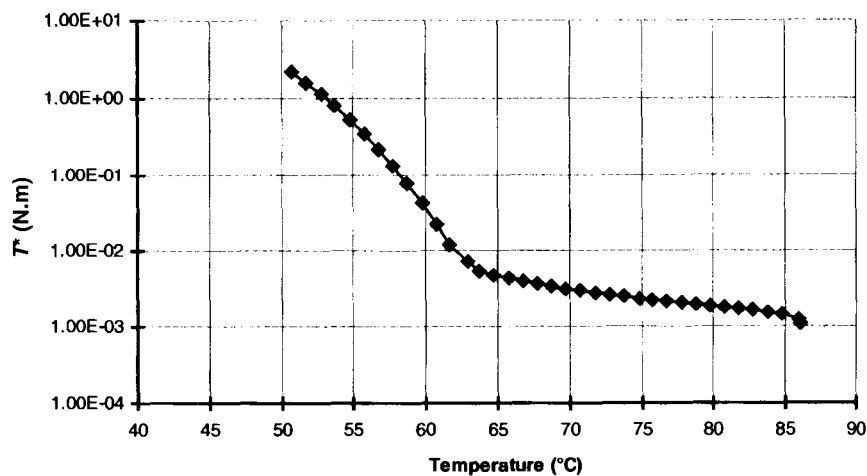


Figure 7.23 : Enregistrement de T en fonction de la température.

De ces études, on peut conclure que, dans la formulation, les interactions pigments-base, à la température de coulage, sont liées au type de pigment et à la fraction volumique de ce dernier. La reprise de consistance en fonction de la température reste très fortement liée au type de pigment employé, malgré l'apparition de cristaux de cire au fur et à mesure du refroidissement.

d) Le contrôle mécanique des sticks

Il est difficile, d'un point de vue instrumental, de mesurer la consistance d'une pâte de RAL en dessous de 50 °C. Traditionnellement dans l'industrie cosmétique, nous utilisons la rupture pour caractériser la résistance mécanique de nos RAL. Ces mesures s'effectuent sur le produit dans son étui. Les réponses enregistrées sont souvent liées à des interférences étui-bâton, plutôt qu'à des différences de consistance, d'où des propriétés sensorielles en désaccord avec les propriétés mécaniques du RAL. Afin de mieux paramétrer la consistance du stick, nous avons développé une technique de pénétration à l'aiguille. Ainsi on peut suivre tout au long du cycle de refroidissement la consistance du RAL (pénétromètre Fudoh NRM.2002J).

La mesure de rupture (Fig. 7.24) permet de connaître la force nécessaire pour casser un RAL au niveau de la cupule, qui est le point le plus fragile du bâton. Une moyenne sur vingt ruptures est calculée.

La technique de pénétrométrie (Fig. 7.25) consiste à enregistrer le profil de la force exercée sur une aiguille pour traverser le bâton de RAL. Pour chaque teinte, cinq bâtons sont contrôlés au niveau de la pointe, du milieu et de la base du stick. La figure 7.26 fournit trois exemples de profils de force enregistrés.

Par ces différentes études, nous pouvons visualiser les interactions dues à la formulation, mais aussi l'influence des différents procédés de mise en œuvre, sur la consistance des RAL. Par une approche physico-chimique et rhéologique des matériaux, il est donc possible de contrôler toutes les étapes industrielles.

Conclusion

Les mesures rhéométriques sont très importantes pour la connaissance et la mise en œuvre des produits cosmétiques. En effet elles peuvent :

- donner une signature riche et précise de la texture permettant un suivi de stabilité et de vieillissement, mais aussi des corrélations et des interprétations moléculaires (cas des émulsions multiples et des vernis à ongles) ;
- permettre une optimisation des propriétés d'usages ;
- permettre, dans le cas des procédés de fabrication des produits, une rationalisation des opérations de mélange et de dispersion (cas des rouges à lèvres par exemple).

Il faut cependant souligner qu'une caractérisation rhéologique pertinente et adaptée aux formulations cosmétiques nécessite une analyse critique des mesures, qui tienne compte en particulier :

- de l'influence du prélèvement et de la mise en place de l'échantillon ;

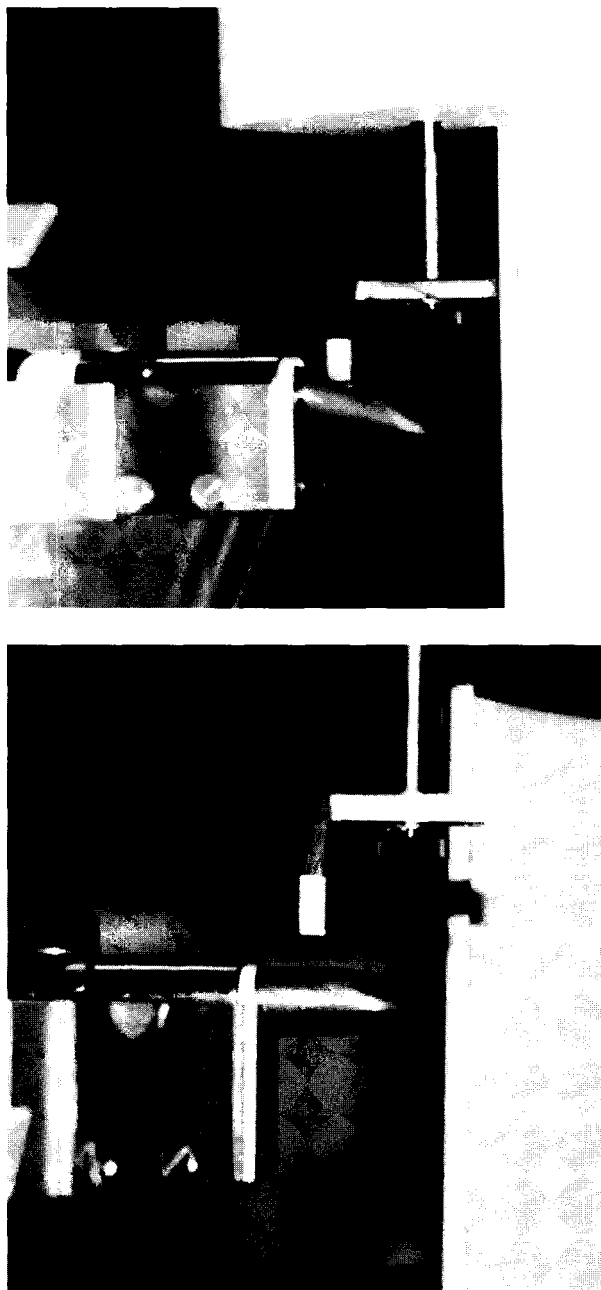


Figure 7.24 : Mesure de rupture au niveau de la cupule.

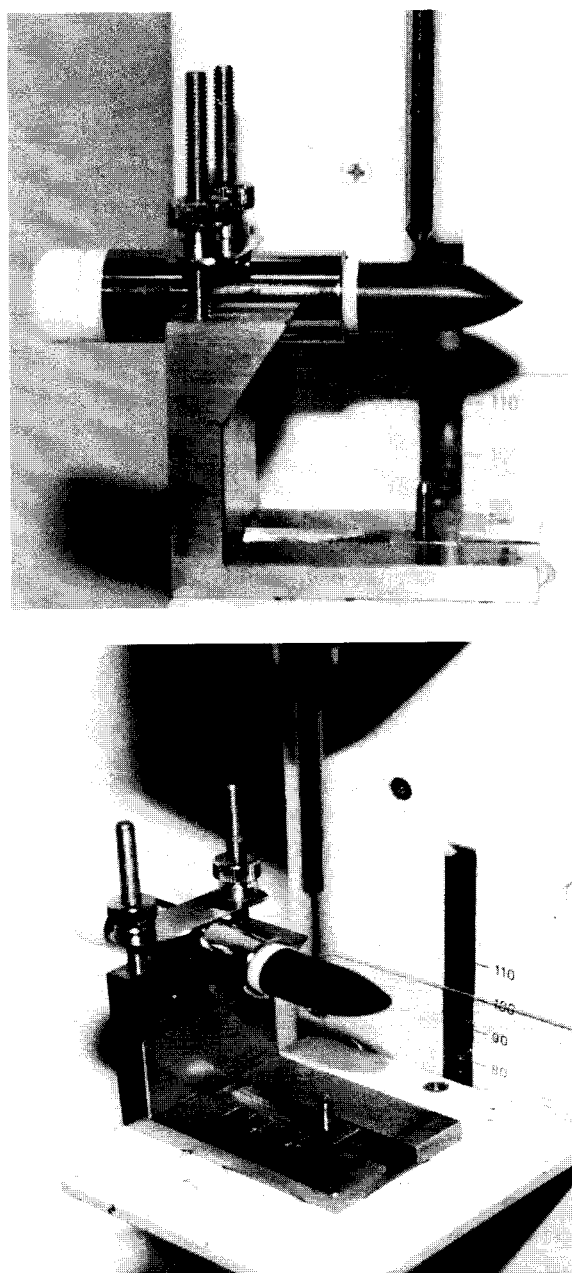


Figure 7.25 : Pénétrométrie.

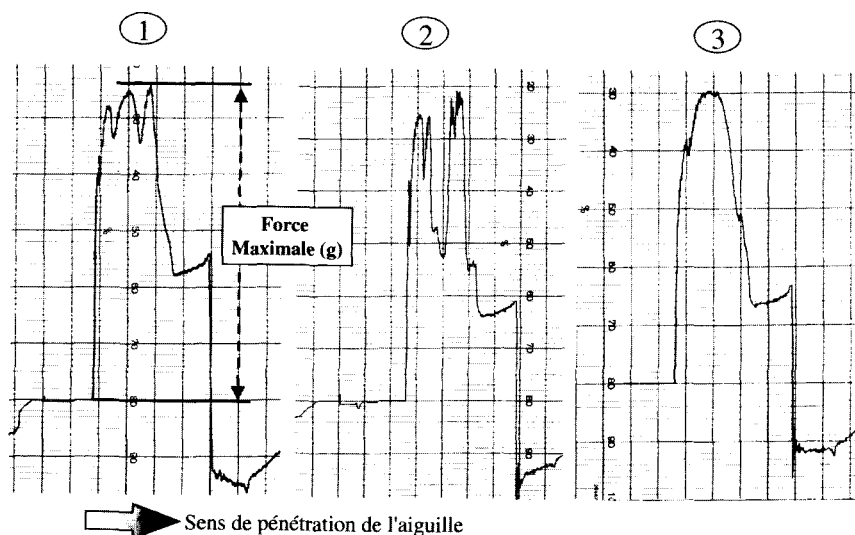


Figure 7.26 : Profil de la force enregistré pour traverser le bâton de RAL.

- du caractère plus ou moins approprié des conditions de mesure pour caractériser le produit ou pour simuler son application ;
- des influences respectives et croisées formulation/procédé. Il est en effet essentiel d'identifier dans la réponse rhéologique globale du produit la part de la molécule, des interactions entre les constituants de la formule ou de l'étape de fabrication.

Dans la mesure où ces différentes contraintes sont prises en compte, les analyses rhéométriques fournissent des informations pertinentes et précises et constituent des outils précieux pour le formulateur du domaine cosmétique.

Références

- Barry B.W., Grace A.J., 1972. Sensory testing of spreadability: Investigation of rheological conditions operatives during application of topical preparations, *J. Pharmac. Sci.* 61, 335-341.
- Cussler E.L., Slotnick S.J., Shaw M.C., 1977. Texture perceived with the fingers, *Perception & Psychophysics* 21, 504-512.

- Dartnell N., Tranchant J.-F., Gayot A., Traisnel M., 1991. Rhéologie et analyse sensorielle en formulation cosmétique, *Nouvelles Dermatologiques* 10, 639-641.
- Morançais J.L., Vanlerberghe G., 1986. Rheological behaviour of creams, *The XIVth IFSCC Congress*, Barcelone, 654-667.
- Grossiord J.-L., Seiller M., 1998. *Multiple emulsions : Structure, Properties and Applications*, Éditions de la Santé, Paris.
- Tranchant J.-F., 1997. Nail and nail polish formulations, *3rd International Cosmetics Symposium*, Eskisehir, Turkey.
- Poulin A., Tranchant J.-F., 1997. Caractérisation de la texture des rouges à lèvres par une approche rhéologique, 32^e Colloque du groupe français de rhéologie, Nantes.

Comprendre la Rhéologie

DE LA CIRCULATION DU SANG
À LA PRISE DU BÉTON



COORDINATEURS
PHILIPPE COUSSOT
JEAN-LOUIS GROSSIORD

La rhéologie est la science de la matière en écoulement. Cet ouvrage propose pour la première fois un panorama des concepts essentiels en rhéologie au travers de ses applications à des domaines aussi divers que la biologie, le génie civil, l'industrie des matières plastiques, les cosmétiques, les fluides agro-alimentaires ou encore les fluides naturels. On apprend ainsi par exemple que les polymères, qui jouent un rôle prépondérant dans notre vie moderne, peuvent être tantôt rigides, tantôt élastiques, tantôt liquides, selon la façon dont on les sollicite et que ceci provient de l'arrangement des molécules longues qui les constituent. On y découvre aussi que la peinture résulte d'une alchimie particulière qui lui permet de couler facilement lorsqu'on l'étale et de se figer instantanément juste après. On y apprend encore que le sang est un fluide très complexe constitué de globules qui peuvent s'arranger collectivement pour en augmenter sa viscosité mais sont aussi capables de s'allonger pour se faufiler dans les plus petits vaisseaux sanguins. Ces quelques exemples montrent que la rhéologie touche de nombreux domaines de l'activité humaine, et que notre compréhension des écoulements de fluides complexes passe par la mise en commun de connaissances en physique, chimie, biologie, mécanique ou mathématique.

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de second cycle, aux ingénieurs et aux chercheurs de toute disciplines curieux de découvrir les diverses techniques permettant de comprendre les fluides complexes ainsi que les nombreux domaines d'application.

Les auteurs sont des universitaires ou des praticiens qui se sont attachés à rendre leurs connaissances accessibles à un large public scientifique.



9 782868 835468

ISBN : 2-86883-546-5

www.edpsciences.org

 **EDP**
SCIENCES