



HAL
open science

Rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium en présence de fluidifiant

Romain Morini

► **To cite this version:**

Romain Morini. Rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium en présence de fluidifiant. Autre [cond-mat.other]. Université Nice Sophia Antipolis, 2013. Français. NNT : 2013NICE4111 . tel-00950039

HAL Id: tel-00950039

<https://theses.hal.science/tel-00950039>

Submitted on 20 Feb 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS – UFR Sciences
École Doctorale des Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

pour obtenir le titre de

Docteur en Sciences

De l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Physique

Présentée et soutenue par

Romain MORINI

Rhéologie de suspensions concentrées de carbonate de calcium en présence de fluidifiant

Thèse dirigée par **Georges BOSSIS** et **Jacques PERSELLO**

Soutenue le 13 Décembre 2013

Jury :

Georges BOSSIS..... Directeur de Recherche au LPMC, Nice..... Directeur de thèse

Pascal BOUSTINGORRY..... CHRYSO R&D Examineur

Bernard CABANE Directeur de Recherche à l'ESPCI, Paris ... Rapporteur

Guillaume OVARLEZ ... Directeur de Recherche au Lab.Navier ... Examineur

Jacques PERSELLOProfesseur à l'UNS Co-Directeur

Frédéric PIGNON ...Directeur de Recherche au LRP, Grenoble Rapporteur

Remerciements

Je tiens avant tout à remercier les membres du jury : M. Bernard CABANE, M. Frédéric PIGNON, M. Guillaume OVARLEZ et M. Pascal BOUSTINGORRY qui m'ont fait l'honneur de lire et de commenter mon travail.

Je remercie la société CHRYSO et de part ce fait de nouveau Pascal BOUSTINGORRY, qui m'a fourni les fluidifiants ainsi qu'un support financier pour travailler. Mais plus encore il m'a permis de tromper l'ennui en ponctuant ma thèse de réunions de travail très enrichissantes et toujours dans une ambiance positive et agréable. La visite du site de Sermaises ainsi que les moments passés lors des congrès ont toujours été très agréables.

Mes remerciements se resserrent et touchent maintenant les personnes du laboratoire. Je commence par les deux directeurs successifs du LPMC : Gérard MONNOM et Fabrice MORTESSAGNE qui m'ont respectivement accepté au sein du laboratoire et gardé pendant ces années, je les en remercie. Je voudrais également remercier chaleureusement Élisabeth LEMAIRE (en tant que directrice adjointe) qui m'a toujours soutenu et encouragé.

Évidemment j'exprime un grand sentiment de reconnaissance envers mon directeur de thèse, Georges BOSSIS, qui m'a beaucoup apporté. J'espère que sa capacité de travail hors norme ainsi que sa rigueur scientifique ont un peu déteint sur moi durant ces années. J'ai largement apprécié les échanges scientifiques que nous avons eus : toujours honnête et pertinent permettant le cheminement des idées et des expériences afin de les valider. Enfin je le remercie pour tout les « à côté » qui ont contribué au bon déroulement de la thèse : randonnées, canyoning, escalade etc ...

J'exprime le même sentiment de reconnaissance envers mon co directeur de thèse, Jacques PERSELLO, qui m'a sorti plus d'une fois d'embûches que j'ai rencontrées dans le monde mystérieux de la chimie des matériaux. J'espère, grâce à lui, en être aujourd'hui un peu plus familier. J'ai été frappé par ses connaissances sur énormément de sujets et l'en remercie pour la facilité avec laquelle il les partage. Je le remercie de m'avoir fait confiance pour présenter chaque année nos résultats au GDR AMC2 dont il est un membre actif.

Je voudrais également remercier Olga VOLKOVA, Yaroslava IZMAYLOV, Alain MEUNIER, Pavel KUZHIR et Audrey SINIGAGLIA pour le travail effectué ensemble

et pour tout le reste : les sorties, les discussions, les pauses cafés, l'esturgeon fumé, etc...

Enfin je remercie « les gens du voyage » de l'équipe en commençant par Biran WANG et Pascal LANÇON mes comparses de bureau avec qui j'ai passé des moments extraordinaires, ainsi que Cécilia MAGNET dont je me souviendrai longtemps le crochetage de serrure de son armoire à articles. Je veux remercier aussi Nicolas BERTHONNEAU, Amos HOUNSA et Calypso BELOLI les stagiaires qui m'ont supporté durant de longs mois de labeur. Un mot également pour Alaedine KOSSI, Jéssica ALVES MARINS, Laura RODRÍGUEZ ARCO, Alexandra MADEIRA, Sabri KHALFALLAH, Gennifer PADOAN ainsi que Juan MENDEZ au sujet de l'ambiance qu'ils ont su créer au 6eme et au 4eme étage, merci à eux.

Le dernier remerciement va à ma famille, pour la relecture de nombreux papiers et surtout pour m'avoir supporté pendant ces années.

Table des matières

| | | |
|----------|---|----|
| I. | Introduction | 11 |
| II. | État de l'Art | 13 |
| II.1 | Généralités | 13 |
| II.1.1 | Le carbonate de calcium | 13 |
| II.1.2 | Équations d'équilibres | 15 |
| II.1.3 | Les fluidifiants | 18 |
| II.1.4 | Sensibilité des fluidifiants aux ions | 20 |
| II.1.5 | Complexation des fluidifiants avec le calcium | 21 |
| II.1.6 | Paramètre de Flory-Huggins des fluidifiants | 21 |
| II.2 | Mode d'action du fluidifiant | 25 |
| II.3 | Les colloïdes | 27 |
| II.3.1 | Les forces colloïdales | 28 |
| II.3.1.1 | Le mouvement Brownien | 28 |
| II.3.1.2 | Les forces de van der Waals | 28 |
| II.3.1.3 | Les forces de Keesom | 29 |
| II.3.1.4 | Les forces de Debye | 29 |
| II.3.1.5 | Les forces de London | 29 |
| II.3.1.6 | Expression du potentiel de vdW : Théorie de Hamaker | 29 |
| II.3.2 | Les forces électrostatiques | 31 |
| II.3.3 | Les forces d'hydratation | 35 |
| II.3.4 | Les forces stériques liées aux polymères adsorbés | 36 |
| II.3.5 | Les forces liées aux polymères non adsorbés : Déplétion | 47 |
| II.3.6 | Les forces hydrodynamiques | 49 |
| II.3.7 | Les forces de contacts | 49 |
| II.3.8 | La sédimentation | 50 |
| II.3.8.1 | Suspensions non colloïdales | 50 |
| II.3.8.2 | Suspensions colloïdales : Formation d'un gel puis tassement | 50 |
| II.4 | Étude macroscopique d'une suspension | 52 |
| II.4.1 | La fraction volumique | 53 |
| II.4.2 | Caractérisation du comportement rhéologique des suspensions | 54 |

| | | |
|-----------|--|-----|
| II.4.2.1 | La viscosité..... | 54 |
| II.4.2.2 | Contrainte seuil et Forces interparticulaires..... | 55 |
| II.4.2.3 | Les modules élastique et visqueux | 58 |
| III. | Matériaux étudiés | 63 |
| III.1 | Les particules de carbonates de calcium | 63 |
| III.1.1 | Agrégation d'une suspension de CaCO ₃ | 63 |
| III.1.2 | Caractérisation des particules utilisées | 65 |
| III.1.2.1 | Les microparticules | 65 |
| III.1.2.2 | Les nanoparticules..... | 68 |
| III.2 | Les molécules fluidifiantes..... | 70 |
| III.2.1 | Les PCP | 70 |
| III.2.2 | L'OPTIMA 100 | 71 |
| III.3 | Degré d'ionisation des fluidifiants | 73 |
| III.4 | Les pK des fluidifiants | 77 |
| III.4.1 | Les PCP | 78 |
| III.4.2 | L'OPTIMA100..... | 79 |
| III.5 | Complexation des fluidifiants par les ions | 80 |
| III.5.1 | Interactions des ions OH ⁻ et HCO ₃ ⁻ avec les fluidifiants | 80 |
| III.5.2 | Interactions des ions Ca ²⁺ avec les fluidifiants..... | 89 |
| III.5.3 | L'électrode de calcium | 89 |
| III.5.3.1 | Mesure du K _{Ca} du PCP45..... | 90 |
| III.5.3.2 | Mesure du K _{Ca} de l'OPTIMA100 | 91 |
| III.5.4 | L'Isothermal Titration Calorimétrique (ITC)..... | 92 |
| III.5.4.1 | Protocole expérimental..... | 93 |
| III.5.4.2 | Résultats | 94 |
| III.6 | Mesure de l'affinité des fluidifiants avec l'eau : paramètre de Flory | 101 |
| III.6.1 | Les différents PCP | 101 |
| III.6.1.1 | Détermination de α et de χ par viscosimétrie capillaire | 103 |
| III.6.1.2 | Comparaison expérience / modèle du R _g | 106 |
| III.6.2 | L'OPTIMA100 | 108 |
| III.6.3 | Mesure du paramètre de Flory par la pression osmotique..... | 108 |
| III.7 | Conclusion..... | 112 |
| IV. | Caractérisation physico-chimique de la suspension..... | 113 |

| | | |
|----------|---|-----|
| IV.1 | Concentration ionique des suspensions adjuvantées en PCP | 114 |
| IV.1.1 | Conductivité ioniques | 115 |
| IV.1.2 | Influence de la concentration en PCP sur la longueur de Debye-Huckel | 117 |
| IV.2 | Concentration ionique des suspensions adjuvantée en OPTIMA100 | 118 |
| IV.3 | Expériences de diffusion de lumière : Mise en évidence de l'effet dispersant des superplastifiants..... | 120 |
| IV.3.1 | Suspension de nanoparticules (forte agrégation)..... | 120 |
| IV.3.2 | Suspensions de microparticules (faible agrégation) | 121 |
| IV.3.3 | Comparaison PCP45 et OPTIMA100 sur les nanoparticules | 123 |
| IV.4 | Isothermes d'adsorption | 124 |
| IV.4.1 | Isothermes d'adsorption en statique | 124 |
| IV.4.2 | Modélisation des isothermes : Modèle de Langmuir..... | 125 |
| IV.4.3 | Isothermes d'adsorption sur les microparticules | 127 |
| IV.4.3.1 | Les différents PCP | 127 |
| IV.4.3.2 | Le squelette méthacrylate seul (sans greffons POE)..... | 129 |
| IV.4.4 | Comparaison des isothermes d'adsorption du PCP45 et de l'OPTIMA100 | 131 |
| IV.4.5 | Étude de la précipitation des macromolécules en présence de CaCO ₃ ... | 133 |
| IV.4.5.1 | Influence de la fraction volumique sur l'adsorption maximale..... | 137 |
| IV.4.6 | Isothermes d'adsorption sur des nanoparticules | 139 |
| IV.5 | Isothermes d'adsorption en dynamique, sous l'effet d'un taux de cisaillement..... | 141 |
| IV.5.1 | Matériau et dispositif expérimental | 141 |
| IV.5.2 | Confection de la pastille de CaCO ₃ | 142 |
| IV.5.3 | Le dispositif expérimental | 143 |
| IV.5.4 | Protocole expérimental | 145 |
| IV.5.5 | Résultats | 146 |
| IV.6 | Conclusion..... | 150 |
| V. | Influence des fluidifiants sur la sédimentation des micro et des nano particules | 155 |
| V.1 | Sédimentation des microparticules | 155 |
| V.2 | Sédimentation des nanoparticules..... | 160 |
| V.2.1 | L'OPTIMA100 | 161 |

| | | |
|----------|---|-----|
| V.2.2 | Le PCP45 | 163 |
| V.2.3 | Comparaison entre les deux fluidifiants | 163 |
| V.3 | Conclusion | 164 |
| VI. | Rhéologie des suspensions | 167 |
| VI.1 | Généralités..... | 167 |
| VI.1.1 | Problème de glissement aux parois et de bandes de cisaillements | 168 |
| VI.1.2 | Problème de sédimentation..... | 168 |
| VI.1.3 | Rhéomètre..... | 170 |
| VI.1.3.1 | Géométrie cône/plan | 171 |
| VI.1.3.2 | Géométrie plan/plan | 172 |
| VI.1.3.3 | Géométrie double hélice..... | 174 |
| VI.1.4 | Les modèles rhéologiques | 178 |
| VI.2 | Influence de la fraction volumique sur la viscosité..... | 181 |
| VI.3 | Corrélation entre isotherme d'adsorption et rhéologie..... | 183 |
| VI.4 | Influence du pH sur la rhéologie du CaCO ₃ | 187 |
| VI.5 | Suspensions concentrées de microparticules : Comparaison des fluidifiants..... | 190 |
| VI.5.1 | $\phi_v = 0,52$ | 190 |
| VI.5.2 | $\phi_v = 0,60$ | 194 |
| VI.5.3 | $\phi_v = 0,64$ | 198 |
| VI.6 | Rhéo-épaississement, fraction volumique élevée : $\phi_v \geq 0,60$ | 201 |
| VI.6.1 | $\phi_v = 0,60$ | 202 |
| VI.6.2 | $\phi_v = 0,64$ | 204 |
| VI.6.3 | $\phi_v = 0,68$ | 205 |
| VI.7 | Suspensions de nanoparticules : comparaison PCP / OPTIMA100..... | 208 |
| VI.7.1 | Faible fraction volumique : $\phi_v < 0,01$ | 208 |
| VI.7.2 | Forte fraction volumique: $\phi_v > 0,3$ | 210 |
| VI.8 | Modélisation de la contrainte seuil et du module élastique à partir des forces interparticulaires | 216 |
| VI.8.1 | Nanoparticules de fractions volumique élevée..... | 218 |
| VI.8.1.1 | Avec le PCP45 comme adjuvant..... | 218 |
| VI.8.1.2 | Avec l'OPTIMA100 comme adjuvant | 223 |
| VI.8.2 | Microparticules de fractions volumiques élevées..... | 224 |

| | |
|---|-----|
| VI.8.3 Rhéoépaississement et blocage..... | 231 |
| VI.9 Conclusion..... | 236 |
| VII. Conclusion générale | 239 |

I. Introduction

En 2010 la production mondiale de ciment s'élève à une tonne par habitant, ce qui en fait l'un des matériaux les plus produits mondialement par l'homme. La réalisation d'ouvrages toujours plus grands et toujours plus hauts pousse les industriels à chercher le moyen d'améliorer les propriétés mécaniques du béton. L'apparition dans les années 60 d'adjuvants sous forme de polymère a révolutionné les constructions. Avec les nouvelles générations d'adjuvant superplastifiant la confection de bétons résistants même en cisaillement est possible. Ces additifs permettent également la création d'un béton à l'état liquide qui peut être pompé sur de très longues distances ce qui est particulièrement intéressant lors de la réalisation d'ouvrages très hauts.

Cette étude s'inscrit dans un ensemble de travaux réalisés dans le but de comprendre les détails du mode d'action de la fluidification des bétons par des superplastifiants. Ces études ont été faites sur des systèmes modèles ; [Flatt., 1999] a étudié par AFM les polymères adsorbés sur du MgO ; [Perche., 2004] également sur du MgO et sur des poudres de ciment. [Compartet., 2004] a étudié l'effet de différentes molécules sur les phases constituantes du ciment. [Platel., 2005], quant à lui, a contrôlé la synthèse des molécules pour mieux caractériser leur action sur des pâtes de ciment. [Neuvill., 2009, 2011] a étudié l'action du PCP (polyméthacrylate de polyoxyéthylène) sur une suspension de gypse.

Dans notre cas l'objectif est de mieux cerner les corrélations entre la structure de la molécule et son effet sur la rhéologie de la suspension. Nous avons étudié une série de PCP ainsi qu'une petite molécule constituée de deux fonctions phosphonates et d'une chaîne polyoxyéthylène (OPTIMA100) et essayé d'isoler les raisons pour lesquelles, malgré sa petite masse molaire, cette molécule est souvent plus efficace que des molécules plus élaborées comme les PCP. L'étude a été réalisée en prenant comme système modèle des particules de carbonate de calcium choisies pour leur similarité avec le ciment : pH élevé et quantité importante d'ions calcium et carbonate présents dans les ciments. L'originalité de ce travail vient de la comparaison des superplastifiants sur deux types de carbonate de calcium de taille et de polydispersité différentes. L'une

nanométrique synthétisé au laboratoire à partir de chaux extra pure : calcite de diamètre < 100 nm, et l'autre distribuée par la société OMYA, (CaCO₃ naturel dénommé BL200) plus proche question granulométrie du ciment. Du fait de la différence de taille entre ces deux carbonates de calcium les forces entre particules et les surfaces de contact sont très différentes avec d'un côté pour la synthèse, une suspension colloïdale où les forces de surfaces sont dominantes tandis que sur le BL200 on est en présence de particules non colloïdales où les forces hydrodynamiques vont pouvoir jouer un rôle plus important dans le processus de désagrégation sous cisaillement.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante,

- Une première partie introductive donne une description rapide des matériaux utilisés. Ensuite nous passons en revue les forces en présence au sein d'une suspension colloïdale ainsi que les modèles utilisés pour les calculer. Enfin nous détaillons les modèles rhéologiques permettant de relier les grandeurs macroscopiques mesurées aux forces interparticulaires.
- La deuxième partie concerne la présentation et l'étude des matériaux. L'étude porte principalement sur les fluidifiants en solution. Le rayon de gyration des molécules, leur état d'ionisation ainsi que leur complexation avec les ions en solution ont été plus particulièrement étudiés
- La troisième partie est axée sur l'étude physico chimique des suspensions : mesures des isothermes d'adsorption avec l'apport d'une méthode originale pour obtenir des isothermes d'adsorption sous cisaillement.
- Enfin la dernière partie regroupe les expériences de sédimentation et de rhéologie sur les deux types de suspensions (nanoparticules et microparticules) adjuvantées par des PCP ou par l'OPTIMA100 avec une interprétation des différents résultats à l'aide de la modélisation des forces interparticulaires.

Chapitre 1

II.État de l'Art

II.1 Généralités

II.1.1 Le carbonate de calcium

Le carbonate de calcium est un minéral qui se trouve naturellement abondamment dans la nature sous trois formes anhydres : la calcite, l'aragonite et la vaterite.

La calcite est la forme la plus stable thermodynamiquement. Elle se présente sous forme de cristaux rhomboédriques Figure II.1(a). L'aragonite, de forme cristalline orthorhombique, est moins stable thermodynamiquement son faciès se présente sous forme d'aiguilles rassemblées en oursin. Cette forme est stable pour une température supérieure à 50°C en présence de magnésium Figure II.1(b). Enfin la vaterite, de forme cristalline hexagonale, est la forme la moins stable thermodynamiquement, elle est rarement observée naturellement car a tendance à se transformer en aragonite (Figure II.1(c)).

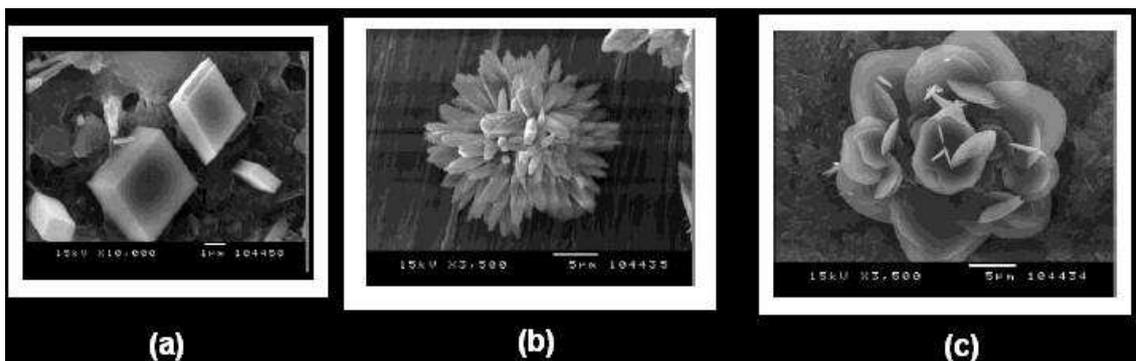


Figure II.1 : Cliché MEB (a) : calcite, (b) : aragonite, (c) : vaterite

Dissolution du Carbonate de calcium et équations d'équilibres :

Lorsque le carbonate de calcium est introduit dans une solution aqueuse, plusieurs réactions chimiques prennent place conduisant à des espèces ioniques en équilibre dans la suspension. Ces ions au sein d'une suspension de carbonate de calcium dépendent fortement de la pression de CO_2 dans l'environnement gazeux.

Il s'agit d'un équilibre triphasique :

- Une phase gazeuse imposant une pression de CO_2
- Une phase liquide où se déroulent tous les équilibres ioniques
- Une phase solide constituée du carbonate de calcium solide

La pression de CO_2 peut aussi se dissoudre dans l'eau modifiant le pH de la suspension et l'équilibre ionique. La Figure II.2 représente schématiquement l'équilibre entre les trois phases.

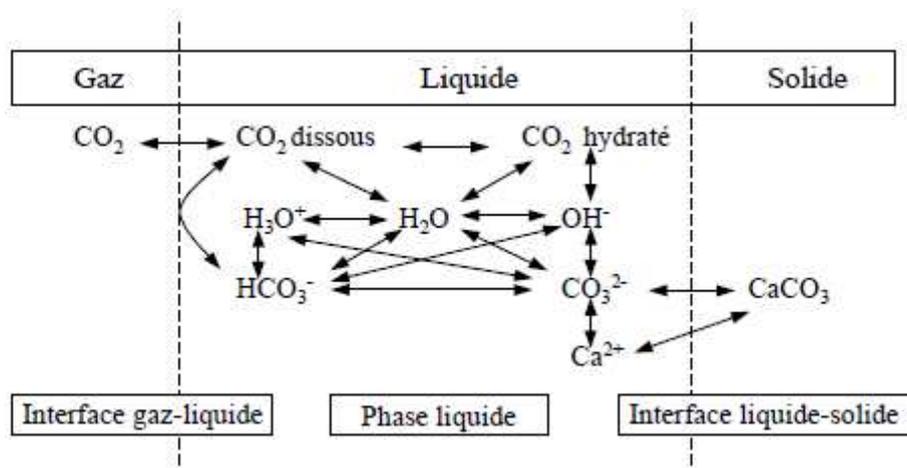


Figure II.2 : Représentation schématique des échanges aux interfaces et des équilibres chimique au sein d'une suspension aqueuse de CaCO_3 [Roques., 1995]

La concentration en ions dans la phase liquide d'une suspension de CaCO_3 est alors régie par la pression de CO_2 gazeux. Cette pression de CO_2 va agir sur le pH de la suspension et ainsi modifier l'équilibre ionique. Nous présentons dans la suite les équations d'équilibres qui régissent le bilan ionique.

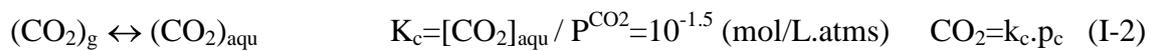
II.1.2 Équations d'équilibres

- Ionisation de l'eau :



où on a posé $x = \text{H}_3\text{O}^+$

- Solubilisation de CO_2 :



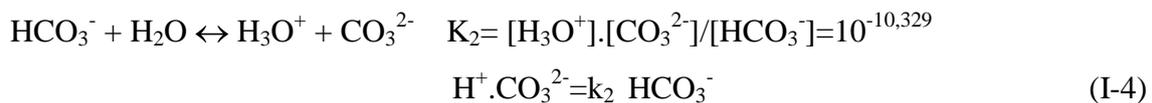
Où P^{CO_2} est la pression partielle de CO_2 : Dans l'air $p_c = 36 \text{ Pa} = 36.10^{-5} \text{ atm}$

- Dissociation de CO_2 :



où $\text{H}^+ . \text{HCO}_3^- = k_1 . \text{CO}_{2\text{aq}}$ et $(\text{CO}_2)_{\text{aqu}}$ est le CO_2 dissous dans l'eau

- Dissociation du bicarbonate :



- Solubilité du carbonate de calcium



S'il y a du solide en excès la concentration en solide : $[\text{CaCO}_3]$ n'intervient pas.

En posant $x = [\text{H}^+]$ les équations d'équilibres s'écrivent :

D'après (I-3) - (I-4)

$$[\text{HCO}_3^-] = k_1 . \text{CO}_{2\text{aq}} / x \quad \text{et} \quad [\text{CO}_3^{2-}] = (k_1 . k_2 . \text{CO}_{2\text{aq}}) / x^2 \quad (\text{I-6})$$

et d'après (I-5)
$$[Ca^{2+}] = k_s x^2 / (k_1 \cdot k_2 \cdot (CO_2)_{aq}) \quad (I-7)$$

soit :
$$\log[Ca^{2+}] = \log(k_s) - 2 \cdot pH - \log(k_1) - \log(k_2) - \log((CO_2)_{aq})$$

$$\log[Ca^{2+}] = 8.20 - 2 \cdot pH - \log((CO_2)_{aq}) \quad (I-8)$$

Si l'on suppose que le CO₂ dissous est en équilibre avec la pression partielle de CO₂ dans l'air: $P^{CO_2} = 3,6 \cdot 10^{-4}$ atm d'où d'après (I-2): $[(CO_2)_{aq}] = 1,138 \cdot 10^{-5}$ mole / l. L'équation (I-8) donne la concentration en calcium en fonction du pH.

En écrivant la neutralité de la suspension on peut éliminer une variable et obtenir toutes les concentrations en fonction de la quantité de CO₂ dissoute dans l'eau.

On a :
$$2[Ca^{2+}] + [H_3O^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}]$$

Ce qui donne en fonction de x et de $[(CO_2)_{aq}]$:

$$2k_s x^2 / (k_1 \cdot k_2 \cdot [CO_{2aq}]) + x = k_w / x + k_1 [CO_{2aq}] / x + 2k_1 k_2 [CO_{2aq}] / x^2 \quad (I-9)$$

La solution numérique de l'équation (I-9) donne le pH en fonction de la concentration en CO₂ dissous (mole/l) Figure II.3.

On a reporté sur cette figure le pH du CaCO₃ à la pression atmosphérique : pH_{eq} . Pour la concentration de CO_{2aq} à l'équilibre avec la pression atmosphérique, on obtient le pH d'équilibre du CaCO₃: $pH = 8,29$. Sur la Figure II.3 on voit qu'on peut considérablement faire évoluer le pH des suspensions en modifiant la concentration de CO₂ dissous.

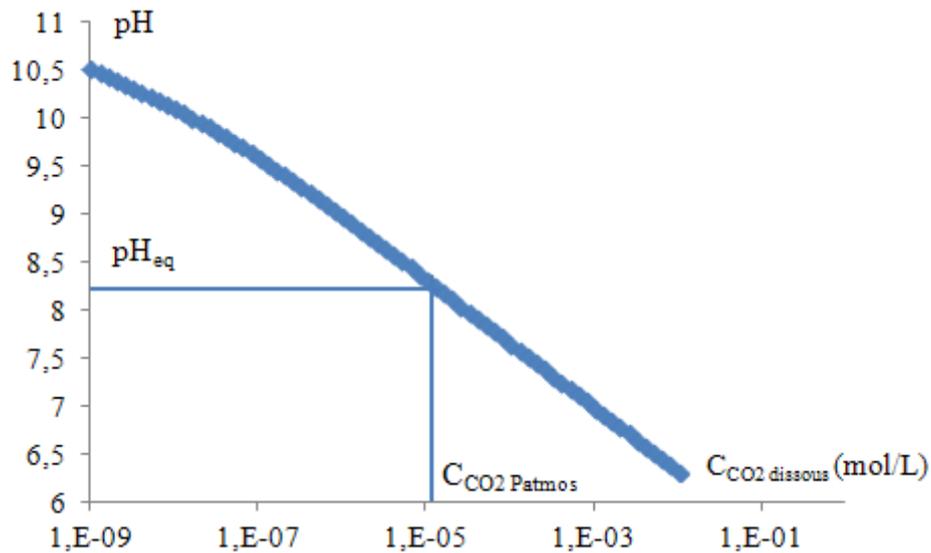


Figure II.3 : Évolution du pH d'une suspension de CaCO_3 en fonction du CO_2 dissous

Connaissant l'évolution du pH en fonction de la concentration de CO_2 dissous nous pouvons déterminer l'évolution de la concentration ionique en fonction du pH que nous présentons sur la Figure II.4.

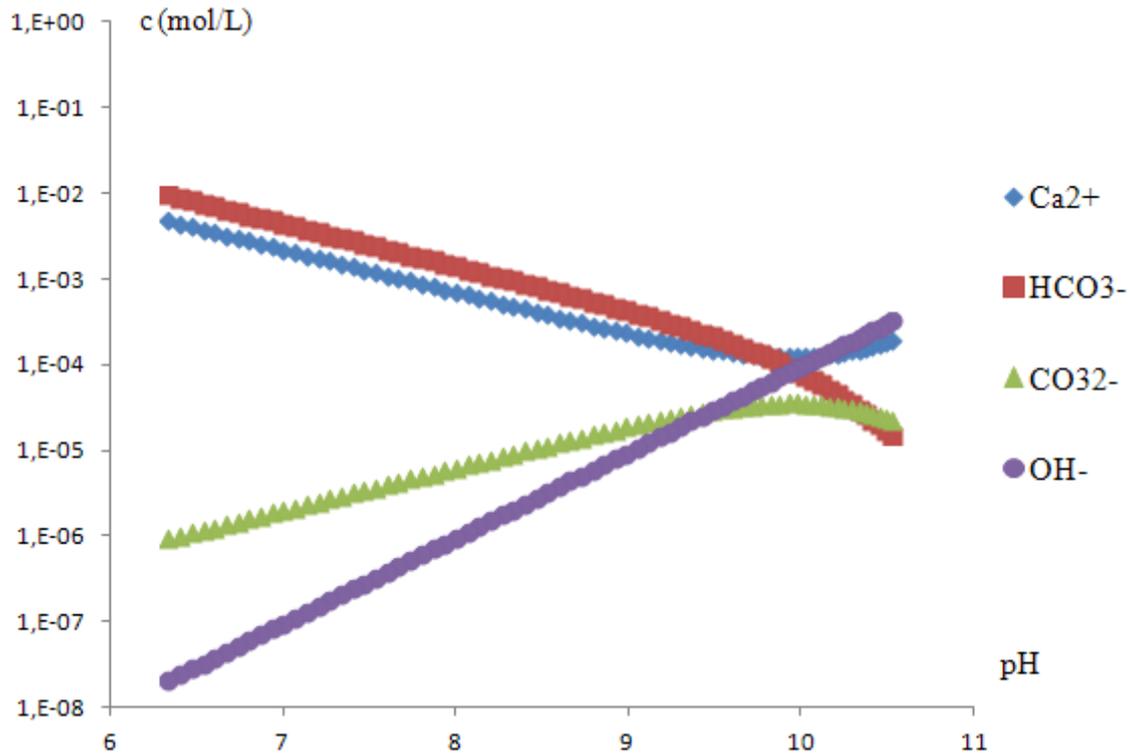


Figure II.4 : Concentration des ions en fonction du pH dans une suspension de CaCO_3

Les concentrations des différents ions à la pression atmosphérique sont les suivantes: $[Ca] = 5.10^{-4}$; $[HCO_3^-] = 9,83.10^{-4}$; $[CO_3^{2-}] = 8,9.10^{-6}$; $[OH^-] = 1,93.10^{-6}$. On voit qu'entre pH 8 et 9 les ions dominants sont les ions Ca et HCO_3^- .

II.1.3 Les fluidifiants

Les bétons liquides sont des suspensions formées de particules de ciment et de graviers d'une granulométrie allant de quelques dixièmes de microns à quelques millimètres. Les propriétés mécaniques d'un béton passent par une bonne dispersion des particules de ciment au sein de cette suspension. Le rapport eau/ciment doit normalement être voisin de 0,45 ($\phi \geq 0,42$) pour que le béton obtenu dispose d'une assez bonne ouvrabilité, tout en ayant une bonne résistance, ou plus petit si l'on veut une meilleure résistance. Pour des raisons de maniabilité, il faut qu'à ces concentrations le béton soit encore fluide, d'où l'utilisation d'adjuvants carbonés : les fluidifiants. Il est en effet possible d'améliorer considérablement les propriétés d'écoulements de ces suspensions par ajout en faible quantité d'additifs polymériques. On peut également avec des additifs appropriés concevoir des bétons qui durcissent plus lentement ou au contraire plus rapidement, qui durcissent même dans des conditions extrêmes de froid ou de chaleur, et également des bétons ayant des proportions de ciments extrêmement élevés entraînant une résistance mécanique très grande. Ce sont les additifs servant à augmenter la fraction volumique en particules de ciment au sein d'une suspension que nous avons étudié et qui sont dénommés superplastifiants.

Historiquement on retrouve des traces d'adjuvant dans les mortiers des Égyptiens de l'antiquité qui avaient remarqué que le sang de bœuf ajouté en petite quantité dans un mortier évitait un durcissement trop rapide. Les superplastifiants modernes ont fait leur apparition dans les années 60. Dans ces années les autoroutes américaines étaient composées d'une voie centrale commune aux deux sens de circulations. Pour différencier cette voie des deux autres, des particules de noir de carbone étaient dispersées dans le béton afin de la noircir. Pour une meilleure dispersion les ingénieurs ont eu l'idée d'utiliser en faible quantité une molécule sulfonée (naphtalène sulfonate ou lignosulfonate) et il s'est avéré que le béton de cette voie était bien plus résistant que celui des deux voisines.

C'est alors que s'est développée l'utilisation des superplastifiants. Les premiers ont été des lignosulfonates et des molécules avec des motifs acides sulfonique provenant de l'industrie du papier [Venuat., 1984]. L'efficacité de ces molécules n'est pas optimale à cause de leurs structures très variables et de leur grande polydispersité en masse molaire. Cependant ces adjuvants sont encore utilisés car très peu coûteux. Le mécanisme d'action de ce type d'adjuvant repose sur la répulsion électrostatique.

Dans les années 90, de nouveaux additifs ont fait leurs apparitions présentant de meilleurs résultats en termes de dispersion, les polycarboxylates ayant une structure en peigne greffés avec des chaînes polyoxyéthylènes [Platel., 2002] ; [Yalada., 2000] ; [Hamada et al., 2000] ; [Uchikawa., 1994]. L'efficacité de ces molécules vient du fait qu'ils sont plus complexants vis-à-vis des ions divalents et trivalents et également qu'ils possèdent des greffons latéraux qui créent des répulsions supplémentaires par rapport aux lignosulfates. Ce sont les PCP : PolyméthacrylatePolyoxyéthylène. Ces molécules sont intéressantes car leurs structures peuvent être largement modifiées. La longueur des chaînes polyoxyéthylène ainsi que le taux de greffage sur le squelette méthacrylate sont des paramètres ajustables [Uchikawa., 1994]. Il a été montré [Flatt & Houst., 2001] ; [Hamada et al., 2000] qu'un faible taux de greffage permettait de retarder la prise du béton, tandis qu'une augmentation de la longueur des greffons polyoxyéthylène amélioré la dispersion mais diminué l'adsorption de ces molécules sur le ciment.

La synthèse de ces molécules s'effectue par copolymérisation des différents monomères et greffage des chaînes POE sur le polymère présynthétisé. La limitation de ces synthèses provient de la difficulté à obtenir un fort taux de greffage pour des POE de masse molaire supérieur à 5000 g/mol.

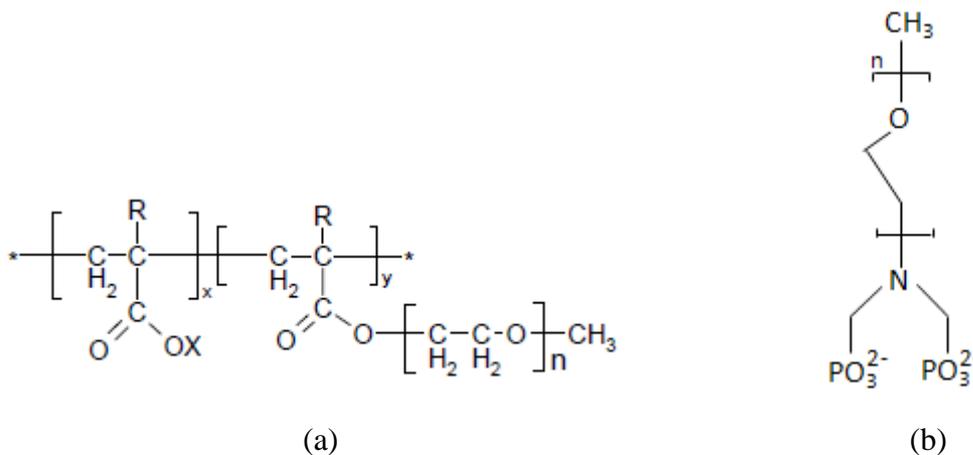


Figure II.5 Superplastifiant à base acrylate ou méthacrylate (a);à base phosphonate(b)

Les fluidifiants que nous étudierons sont représentés sur la Figure II.5. En (a) une molécule avec un squelette méthacrylate sur laquelle sont greffées des chaînes polyoxyéthylène. Cette molécule est caractérisée par la longueur du squelette méthacrylate, le taux de greffage des chaînes POE et la longueur de ces dernières. En (b) une molécule avec la même chaîne POE mais avec simplement deux fonctions phosphonates à la place du squelette méthacrylate.

II.1.4 Sensibilité des fluidifiants aux ions

Une suspension de ciment ou de carbonate de calcium contient une forte quantité d'ions libres. La force ionique élevée de ce milieu écranne fortement la charge des molécules greffées donc les forces électrostatiques [Galmiche et al] ; [Bovey., 1989]. La répulsion est alors majoritairement amenée par le volume exclu créé par le polymère adsorbé. La partie POE des fluidifiants est sensible à certains ions [Bailey et Callard, 1959]. Cette partie n'étant pas dans le meilleur solvant possible [Velten et al] ; [Jolicœur et al., 2001] ; [Kinoshita et al., 1995]; [Kinoshita et al., 1995 (2)], il se regroupe en pelote et la répulsion stérique est alors moins efficace.

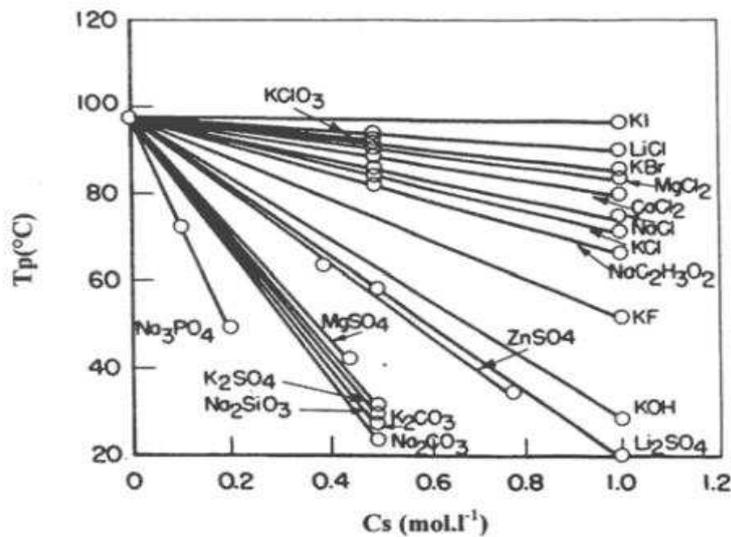


Figure II.6 : Température de trouble du POE pour différente concentration d'ions [Bailey et Callard., 1959]

La Figure II.6 montre qu'il est possible d'avoir un POE totalement précipité à température ambiante si la concentration en ions est grande. Dans le cas qui nous

intéresse (ciment ou carbonate de calcium) les ions susceptibles de mettre le POE en mauvais solvant sont les carbonates, les hydrogénocarbonates et les ions hydroxydes. Cependant il a été montré que pour des petits greffons de masse molaire comprise entre 400 et 2000 g/mol la concentration d'ions ne pouvait pas abaisser la température de trouble à la température ambiante [Galmiche et al].

II.1.5 Complexation des fluidifiants avec le calcium

La complexation des méthacrylates et des phosphonates avec le calcium est l'une des propriétés importantes utilisée pour la fluidification [Schweins et al., 2003] ; [Schweins et Huber., 2001] ; [Sabbagh et al., 1999], [Neuville, 2007] . En contre partie, le fait d'être des très bons complexants du calcium, peut rendre les fluidifiants insolubles à température ambiante et donc bien moins efficaces en tant que fluidifiants [Galmiche et al]. L'ajout des POE latéraux, outre leur apport sur la répulsion stérique causé par l'encombrement des molécules, confère au polyélectrolyte greffé la faculté d'être soluble même en présence d'une forte concentration d'ions calcium [Flatt et Houst., 2001].

II.1.6 Paramètre de Flory-Huggins des fluidifiants

Le mélange de deux espèces différentes est régi par un équilibre entre le gain d'entropie et la perte d'énergie. Pour le mélange de macromolécules (soit deux types de macromolécules soit un type de macromolécule dans un solvant) l'entropie de mélange est très faible et dans beaucoup de cas ne permet pas un mélange en toute proportion de l'un dans l'autre. En cause la connectivité des molécules de polymères qui restreint le nombre de configuration accessible au système. Dans ce cas pour un polymère un solvant est soit « bon », avec une miscibilité en toute proportion, soit « mauvais » avec une limite de solubilité extrêmement faible. La frontière entre les deux est appelé solvant thêta. La modélisation de ce comportement a été apportée par Flory et Huggins. Le système est modélisé par un réseau régulier sur lequel sont disposé deux familles de sites, occupés chacun par une espèce $i = A$ ou B . Les unités i occupent n_i cases ayant

toutes le même volume v_0 . Le volume total du réseau est noté V cf Figure II.7 [Flory., 1953].

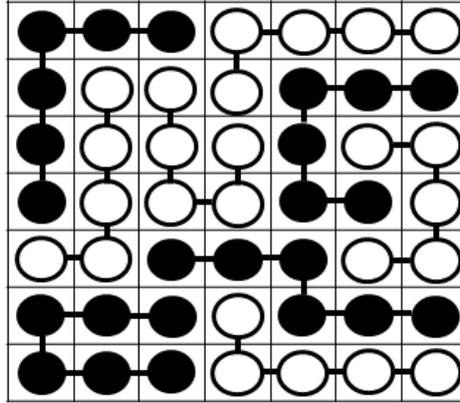


Figure II.7 : Modèle de Flory-Huggins d'un mélange de deux polymères (blanc et noir)

En l'absence de liens entre molécules, le réseau représente un mélange de deux solutions. Si plusieurs molécules sont reliées on a une représentation d'un mélange de polymères, il apparait alors un degré de polymérisation qui se traduit par un nombre N_i qui est le nombre de monomères reliés entre eux. Dans le cas du mélange de deux solutions $N_A = N_B = 1$. Dans le cas du mélange de deux polymères N_A et $N_B \neq 1$ et finalement dans le cas d'un polymère dans un solvant $N_A \neq 1$ (polymère) et $N_B = 1$. Ce dernier cas est celui qui nous intéresse.

Le nombre de polymères est: $z_A = \frac{\phi_A V}{N_A v_0}$ avec ϕ_A la fraction volumique des monomères

A. L'entropie du système polymère / solvant par site est :

$$\Delta S_m = -k \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right)$$

L'enthalpie par nombre de site est donnée par :

$$\Delta H_m = p \Delta \varepsilon \phi_A \phi_B = kT \chi \phi_A \phi_B$$

Avec χ le paramètre de Flory, p la coordinence du réseau et Δ la variation d'énergie dû au mélange :

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{AB} - \left(\frac{\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}}{2} \right)$$

En supposant qu'il n'y a pas de variation de volume du polymère lors du mélange l'enthalpie libre est équivalente à l'énergie libre du système, ainsi :

$$\Delta G_m = \Delta F_m = kT \left(\chi \phi_A \phi_B + \left(\frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \phi_B \ln \phi_B \right) \right) \quad (\text{I-10})$$

Le terme entropique est toujours favorable au mélange et l'on voit que plus le paramètre de Flory est positif et grand, plus le mélange est défavorable.

Ce paramètre permet de définir si les molécules sont en bon solvant ou en mauvais solvant. Et on montre en traçant l'énergie libre en fonction de la fraction volumique en soluté (ϕ_A) qu'il existe une valeur de χ pour laquelle on passe du bon solvant au mauvais solvant.

- Si $\chi < \chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{N_A}} \right)^2$ alors ΔG_m ϕ_A a l'allure représentée sur la Figure II.8

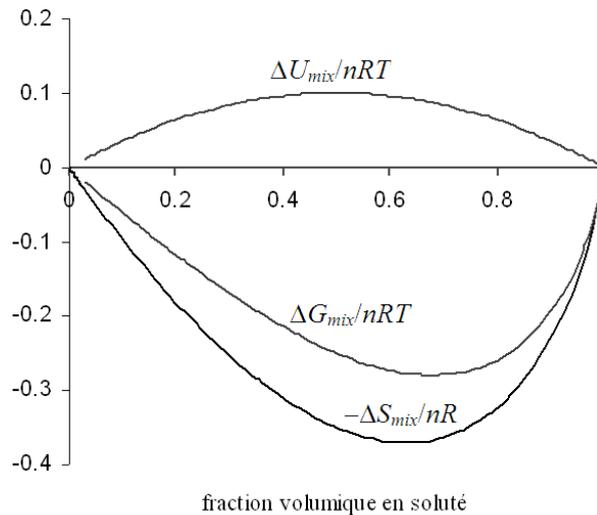


Figure II.8 : Enthalpie libre de mélange pour $N_A = 100$ et $\chi = 0,4$

L'enthalpie libre de mélange est négative quelque soit la proportion de A, le mélange de A peut se faire en toute proportion dans le solvant. On dit que A est en bon solvant dans

B. En pratique $N_A \gg 1$ et $\chi_c \sim \frac{1}{2}$.

- Si $\chi > \chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{N_A}} \right)^2$ alors $\Delta G_m \phi_A$ a l'allure représentée sur la Figure

II.9.

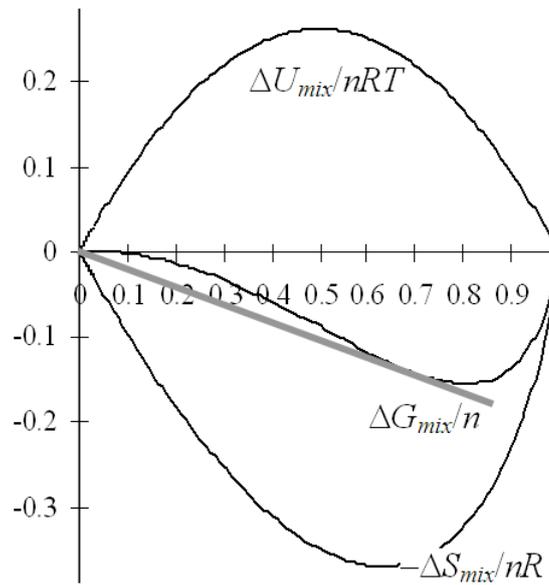


Figure II.9 : Enthalpie libre de mélange pour $N_A = 100$ et $\chi = 1,05$

La limite de solubilité est alors donnée par la double tangente : il existe une et une seule paire de valeurs de ϕ_A , ϕ^1 et ϕ^2 , pour laquelle une même droite est tangente à la courbe $\Delta G_{\text{mel}}(\phi_A)$ en deux points. Si l'on cherche à faire une solution de A dans B pour une valeur de ϕ_A comprise entre ϕ^1 et ϕ^2 , le système gagne de l'enthalpie libre en se séparant en deux solutions, l'une à la fraction volumique ϕ^1 et l'autre à la fraction volumique ϕ^2 . La limite de solubilité est faible, le polymère est très peu soluble dans le solvant. On dit que A est en mauvais solvant dans B.

En conclusion, on voit qu'un polymère est soit totalement miscible dans un solvant soit quasiment immiscible et qu'il existe un nombre, le paramètre de Flory qui permet de mesurer le passage d'un état à l'autre.

II.2 Mode d'action du fluidifiant

Naturellement les suspensions de ciments ou de carbonate de calcium sont agrégées. Ceci est dû essentiellement aux forces attractives de van der Waals. Le rôle du fluidifiant est de disperser les particules en suspension ou du moins de les maintenir à une distance suffisamment grande pour qu'elles ne ressentent plus l'effet de ces forces. Ce sont les charges des polyélectrolytes adsorbés sur les particules ainsi que l'encombrement stérique dû à la partie non-adsorbée de la molécule qui créent cette répulsion (volume exclu) entre les particules Figure II.10 [Ramachadran et al., 1998] [Flatt, 2002], [Mollah et al., 2000], [Collepari, 1998].

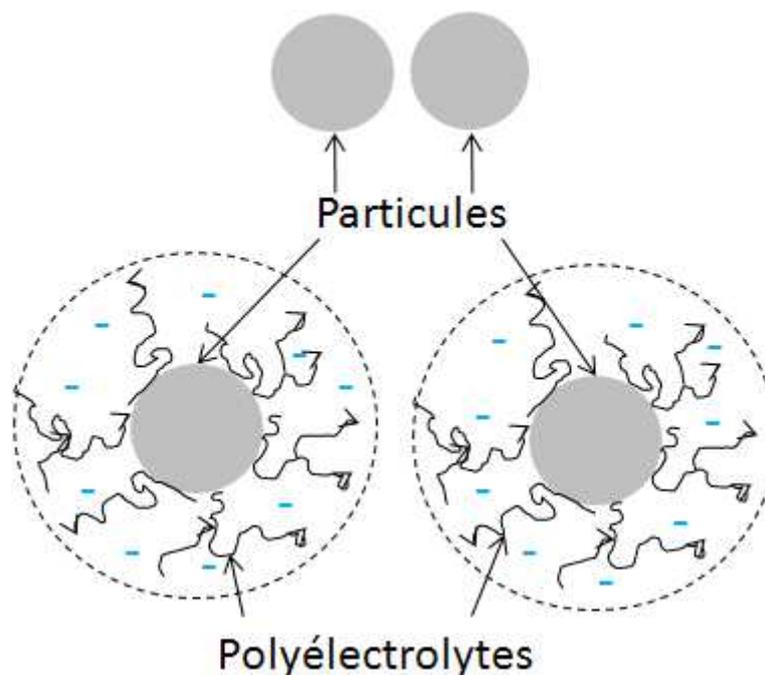


Figure II.10 : Mécanisme d'action des fluidifiants

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, ces systèmes (ciment ou carbonate de calcium) présente une forte quantité d'ions libres. De ce fait le milieu ionique écranter fortement la charge des molécules et tout se passe comme si on était en présence de polymères non chargés. La répulsion est alors majoritairement amenée par le volume exclu créé par le polymère adsorbé Figure II.10.

Une suspension de particules agrégées peut être assimilée à une suspension de plus grosses particules poreuses (Figure II.11). Dans ce cas les pores de ces agrégats

emprisonnent une quantité d'eau qui va être immobilisée, la viscosité d'une telle suspension est alors plus importante que celle de la même suspension parfaitement désagrégée.

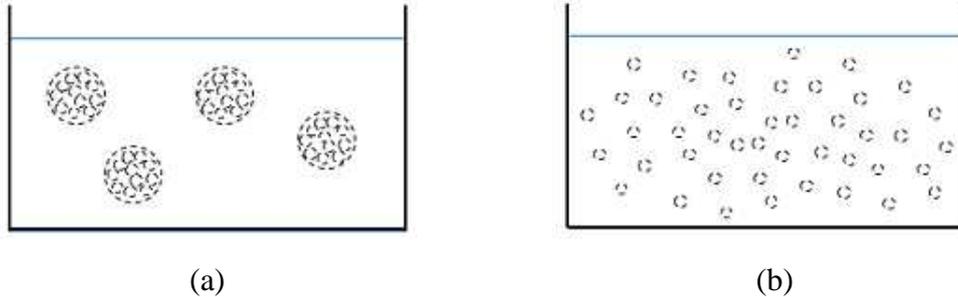


Figure II.11 : Suspension de particules dans un liquide (a): suspension agrégée ; (b) : suspension dispersée

Quemada [Quemada., 1998] a modélisé la rhéologie d'une suspension agrégée en exprimant sa fraction volumique effective Φ_{eff} à partir de trois grandeurs, Φ la fraction volumique réelle, s la fraction de particules agrégées et Φ_a la fraction volumique des agrégats :

$$\phi_{\text{eff}} = \phi \left(1 + s \left(\frac{1}{\phi_a} - 1 \right) \right)$$

Étant donné que $0 < s < 1$ et $0 < \Phi_a < 1$ alors $\Phi_{\text{eff}} > \Phi$ ce qui traduit bien le fait qu'une partie de l'eau n'est pas utilisée par la suspension. En délitant les agrégats, Φ_{eff} va diminuer jusqu'à atteindre la valeur Φ de la suspension parfaitement désagrégée. Grâce à des mesures de distributions de tailles en diffusion de lumière on peut voir l'effet dispersant des molécules fluidifiantes sur de telles suspensions.

Ce système constitué de particules solides minérales, de molécules organiques et d'ions est un système complexe mêlant les aspects propres aux colloïdes comme la dispersion, la stabilité, la diffusion, la formation de gel etc... à ceux d'un système non colloïdal comme la sédimentation, les forces hydrodynamiques etc... Nous présenterons alors dans la suite les grandeurs qui nous semblent être les plus pertinentes pour décrire un tel système complexe.

II.3 Les colloïdes

Sous le terme colloïdes sont regroupées toutes les suspensions de particules ou les solutions de molécules dont les tailles caractéristiques sont comprises entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. C'est Thomas Graham (1805-1869) qui a introduit ce terme en 1861 lorsqu'il a classifié deux types de matériaux. D'un côté ceux qui arrivaient à traverser une membrane, comme les sucres ou les sels minéraux classés comme cristalloïdes et d'un autre ceux qui n'y arrivaient pas du fait de leur aspect gluant, classés comme colloïdes. Le terme vient de la racine grecque « κολλα » qui a également donné le mot « colle ». De ces observations Graham pensait que les propriétés des colloïdes étaient physico-chimiques mais il a également observé des comportements similaires avec des cristalloïdes. Il devenait évident que le comportement colloïdal était en fait un état d'organisation de la matière et non une propriété chimique [Cabane et Hénon., 2003].

Les suspensions colloïdales sont utilisées depuis longtemps, l'encre de Chine plusieurs siècles avant JC en est un très bon exemple, elle est constituée de fines particules de noir de carbone qui sont dispersées dans de l'eau grâce à de la gomme arabique [Daoud et Williams., 1995]. Les propriétés des colloïdes sont extrêmement différentes de celles des suspensions non colloïdales et cette différence provient essentiellement du rapport surface sur volume des entités les constituants. Ces systèmes développent de très grandes surfaces, par exemple 1g de grains de sable ayant un diamètre de 1 mm développent une surface de 30 cm² tandis que ce même gramme mais avec des particules d'un diamètre de 10 nm développent une surface de 300 m². Ce sont alors davantage les forces de surfaces qui régissent la stabilité des colloïdes plutôt que les forces de volume (gravité). Mais si les interactions sont attractives, elles tendent à agréger les particules entre elles pour former des agrégats plus gros, qui deviennent plus sensibles à la gravité. La nature de ces interactions, attractives ou répulsives est donc cruciale pour la stabilité des suspensions.

II.3.1 Les forces colloïdales

II.3.1.1 Le mouvement Brownien

Une particule dans un fluide subit de la part de ce dernier des collisions aléatoires qui lui fournissent une énergie $E = \frac{3}{2}kT$. Ceci a pour effet de créer un mouvement désordonné à la particule. C'est en 1828 que le botaniste R. Brown découvre ce mouvement en observant des grains de pollen dans de l'eau. Si les particules sont de petites tailles, ce mouvement d'origine thermique va maintenir la stabilité de la suspension en luttant contre la force de gravité causant la sédimentation ou le crémage. Mais dans certains cas au contraire le mouvement Brownien favorise la sédimentation (ou le crémage) si les contacts entre particules sont attractifs. Effectivement ce mouvement erratique va augmenter la probabilité de collision et donc accélérer la formation d'agrégats qui deviennent de plus en plus gros et qui vont sédimenter plus facilement. Les interactions qui existent entre les particules qui tendent à s'agréger ou non, sont cruciales pour la stabilité des suspensions.

II.3.1.2 Les forces de van der Waals

Ces forces sont attractives et ont été observées au 19^{ème} siècle pour expliquer les phénomènes d'aggrégation dus au mouvement Brownien dans les suspensions colloïdales. Trois types de forces sont observés, les interactions de Keesom, de Debye et de London. L'ensemble de ces trois forces constitue les interactions de van der Waals [French., 2000].

$$F_{vdW} = F_{Keesom} + F_{Debye} + F_{London}$$

Ce sont des forces d'origines électromagnétiques interatomiques entre molécules polaires. Elles proviennent de la dissymétrie de la répartition du nuage électronique autour des atomes (ou des molécules) qui crée des dipôles électriques.

II.3.1.3 Les forces de Keesom

Elles sont créées entre deux dipôles permanents. L'interaction résultante des champs électriques induit par ces deux dipôles est soit attractive si les dipôles sont antiparallèles, soit répulsive, si les dipôles sont parallèles. Lorsque la température augmente, le mouvement Brownien perturbe l'alignement des dipôles et diminue de ce fait, la force entre les particules.

II.3.1.4 Les forces de Debye

Elles sont créées par le dipôle permanent d'une molécule qui déforme le nuage électronique d'un atome ou d'une molécule voisine induisant un moment dipolaire temporaire. Cette force de couplage est indépendante de la température et toujours attractive.

II.3.1.5 Les forces de London

Elles résultent d'une interaction entre les dipôles temporaires induits entre deux molécules.

Dans le cas d'un système macroscopique où il y a un grand nombre de molécules, les forces de London dominent les deux autres forces de van der Waals (Keesom et Debye). Les forces de London s'additionnent par paires et ainsi ont une intensité élevée, fonction du nombre de molécules. Hamaker en 1937 a développé une théorie qui rend compte de ces interactions au sein d'une suspension colloïdale.

II.3.1.6 Expression du potentiel de vdW : Théorie de Hamaker

Cette théorie microscopique est basée sur une somme d'énergie entre particules. L'énergie d'interaction entre deux particules est la somme des énergies d'interaction de chacune des molécules des deux particules [Russel et al., 1991] ; [Hunter., 2002]. De la

même manière pour l'autre particule. Ainsi la force finale est constituée d'une double somme des interactions d'une molécule avec chaque molécule de l'autre particule.

L'expression de l'énergie totale de N molécules positionnées en R_i ($i = 1, 2, 3 \dots, N$) séparé d'une distance R_{ij} : $R_{ij} = |R_i - R_j|$

$$v_{total} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N v_{int}^{ij} R_{ij}$$

Avec $v_{int}^{ij} R_{ij}$ l'énergie d'interaction de la molécule i sur j séparée par une distance R_{ij}

Le potentiel d'interaction entre deux particules de rayon R_1 et R_2 séparées par une distance r Figure II.12 est donnée par :

$$V_r(r) = -A_H H(R_1, R_2, r)$$

$$\text{Avec } H(R_1, R_2, r) = \frac{1}{6} \left(\frac{2R_1R_2}{r^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1R_2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left(\frac{r^2 - (R_1 + R_2)^2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} \right) \right)$$

Où A_H est la constante de Hamaker que l'on prendra égale à $A_H = 2,23 \cdot 10^{-20}$ J pour le carbonate de calcium [Hough., 80].

$$\text{Si } h = r - (R_1 + R_2) \ll \frac{R_1 + R_2}{2}$$

On a alors la forme simplifiée :

$$F_{vdW} = -\frac{A_H}{6h^2} \left(\frac{R_1R_2}{R_1 + R_2} \right) \quad (\text{I-11})$$

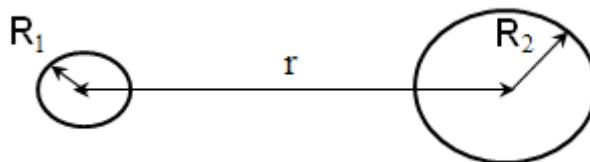


Figure II.12 : Particules sphériques de rayon R_1 et R_2 espacées d'une distance r

En prenant comme taille caractéristique pour les particules $R_1 = R_2 = 100$ nm et $r = 10$ nm, l'énergie d'interaction entre 2 particules est de l'ordre de 10^{-20} J, soit, à 25°C , $3kT$ environ. Les particules colloïdales devraient donc toujours s'agréger spontanément sous l'action du mouvement brownien et des interactions de van der Waals et la suspension se déstabiliser (sédimentation).

Ca n'est pas le cas (par exemple, les peintures à l'eau sont stables). Il y a donc des interactions qui s'opposent aux forces de van der Waals de façon efficace.

II.3.2 Les forces électrostatiques

La dissolution des particules minérales dans la suspension apporte un certain nombre d'ions dans le système qui contribuent aux interactions d'origine électrostatique entre les particules. Les surfaces des particules sont alors chargées et les contre ions en solution vont venir écranter cette charge avec pour effet de diminuer la force répulsive d'origine électrostatique entre les particules. Le modèle de la double couche de Gouy et Chapman [Russel et al., 1991] permet de représenter la distribution des ions en fonction de la distance à la surface par une distribution de Boltzmann liant la concentration d'ions au potentiel local [Hunter., 2002].

La distribution des ions autour d'une particule est présentée sur la Figure II.13. La couche de Stern, d'épaisseur d , est compacte et n'est pas influencée par le mouvement Brownien. Les ions sont fortement liés à la surface de la particule, la décroissance de la charge est linéaire avec la distance à la surface. Pour une distance $x > d$ on trouve la couche diffuse dans laquelle le mouvement Brownien influence le mouvement des ions. La charge continue de décroître mais de façon non linéaire. Au-delà de la couche diffuse, on retrouve une répartition uniforme des ions dans la solution.

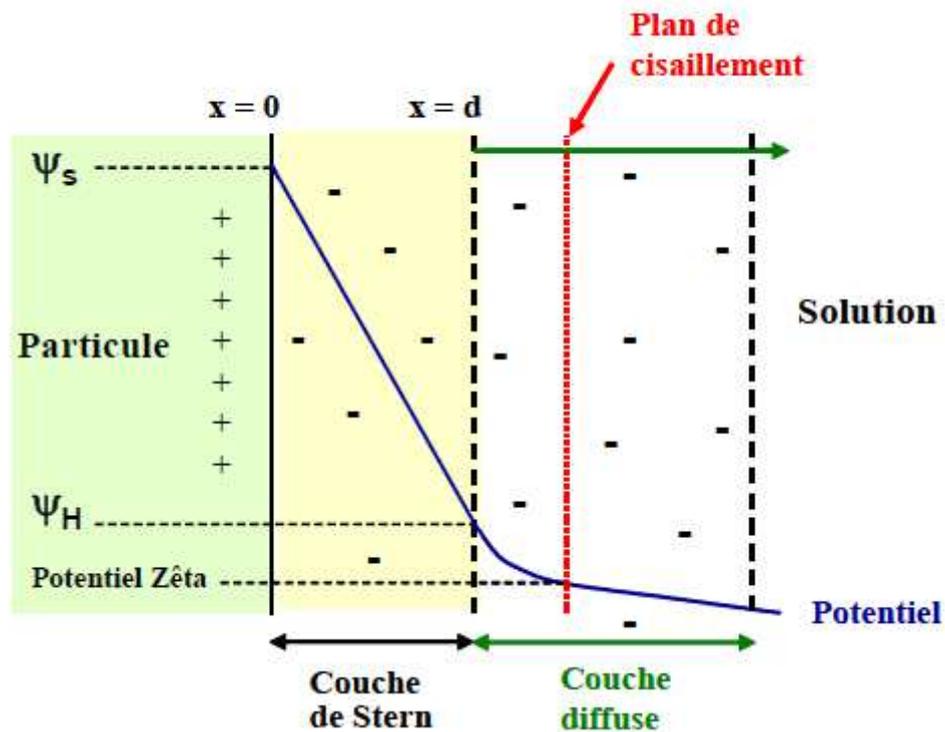


Figure II.13 : Double couche de Gouy et Chapman. ψ_s : potentiel de surface ψ_H : potentiel du plan où la couche diffuse commence

Le potentiel d'interaction électrostatique peut être déterminé en utilisant l'équation de Poisson-Boltzman [Russel et al., 1991]:

$$\nabla^2 \psi = -\frac{e}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{k=1}^N z_i c_i^b e^{\frac{e z_i \psi}{k_B T}}$$

ϵ_0 : Permittivité du vide

ϵ : Constante diélectrique du milieu

z_i : Valence de l'espèce ionique i

c_i^b : Concentration de l'espèce ionique i dans la solution

k_B : Constante de Boltzmann

ψ : Potentiel électrostatique

Si $x > d$ (couche diffuse), on obtient :

$$\tanh\left(\frac{z_i e \psi}{4k_B T}\right) = \tanh\left(\frac{z_i e \psi_s}{4k_B T}\right) e^{-\kappa(x-d)}$$

Pour $\psi \ll 1$ $\tanh x = x$

Alors

$$\psi = \psi_s e^{-\kappa(x-d)}$$

Si on considère que l'énergie thermique est grande devant l'énergie électrostatique alors on peut faire l'approximation suivante dite de Debye Hückel :

Si $e z_i \psi \ll k_B T$ alors

$$\nabla^2 \psi = \frac{e^2}{\epsilon \epsilon_0} \sum_{k=1}^N \frac{z_k^2 c_k^b}{k_B T} \psi$$

$$\nabla^2 \psi = \kappa^2 \psi$$

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sum e^2 z_i^2 c_i^b}{\epsilon \epsilon_0 k_B T}} \quad (\text{I-12})$$

κ^{-1} représente l'épaisseur de la double couche, c'est la distance par rapport à la surface pour laquelle le potentiel décroît de $\frac{1}{e}$ par rapport au potentiel de surface.

Pour deux sphères on a alors une force de répulsion entre couches ioniques donnée par [Russel., 1983]:

$$F(h) = F_d \left[1 - \frac{\kappa R}{1 \pm e^{-\kappa h}} \left(\frac{1}{3} \mp 1 + \frac{\kappa h}{2} \cdot \frac{1 + \frac{1}{3} e^{-2\kappa h}}{1 \pm e^{-\kappa h}} \pm \frac{1}{6} e^{\kappa h} (1 \pm e^{-\kappa h})^2 \ln(1 \pm e^{-\kappa h}) \right) \right]$$

$$\text{Avec } F_d = 2\pi\kappa R \epsilon_0 \epsilon_f \zeta^2 \frac{e^{-\kappa h}}{1 \pm e^{-\kappa h}}$$

Dans cette expression ζ est le potentiel zêta, qui correspond à la valeur du potentiel dans la couche diffuse là où les contre-ions ne sont plus solidaire de la particule.

Le signe supérieur s'applique pour un potentiel constant et le signe inférieur pour une charge constante. En présence de polyélectrolytes adsorbés sur la surface, la charge du polyélectrolyte va être déterminée par la concentration des différents contre-ions, elle-même dépendante du potentiel de surface. On considère donc que, si le polyélectrolyte ne se désorbe pas, le potentiel reste constant lorsque la séparation entre les surfaces de deux particules varie [Flatt et Bowen., 2003]. On prendra donc le signe supérieur dans l'équation ci dessus.

Le potentiel zêta n'est pas directement mesuré puisque en pratique on mesure la vitesse des particules en présence d'un champ donné. La relation entre la mobilité de la particule et sa charge est :

$$\mu = v / E = Q / (6\pi\eta R)$$

La charge effective de la particule est déduite de cette mobilité. D'autre part la solution de l'équation de Poisson-Boltzman est basée sur la résolution d'une équation pour le potentiel. La relation entre la charge et le potentiel est donnée par:

$$\left. \frac{d\Psi}{dr} \right|_{r=R} = -\frac{4\pi q}{\epsilon_0 \epsilon} \quad \text{où} \quad q = \frac{Q}{4\pi R^2}$$

La relation entre la densité de charge et le potentiel pour une sphère est donnée par [Russel et al., 1991] :

$$q = \frac{\epsilon_r \epsilon_0 kT}{ze} \kappa \left[2 \sinh\left(\frac{\Psi_s}{2}\right) + \frac{4}{\kappa R} \tanh\left(\frac{\Psi_s}{2}\right) \right] \quad \text{avec} \quad \Psi_s = \frac{ze\zeta}{kT}$$

Dans le cas d'un électrolyte de charge z^*e .

Dans le cas où $\psi_s \ll 1$ on obtient la relation suivante entre la densité de charge effective et le potentiel ζ :

$$\zeta = \frac{q}{\epsilon_0 \epsilon (\kappa + 2/R)}$$

En pratique, dans le cas d'un potentiel constant, le facteur correctif multiplicatif de F_d est très voisin de l'unité, de même que le terme $2/R$ dans l'expressions ci dessus. Par conséquent la force répulsive d'origine ionique s'écrit :

$$F_d = 4\pi \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \frac{q_{\text{eff}}^2}{\epsilon_0 \epsilon_r \kappa} \frac{e^{-\kappa h}}{1 + e^{-\kappa h}} \quad (\text{I-13})$$

où q_{eff} est la densité de charge effective obtenue soit à partir de la mobilité de la particule en milieu dilué, soit à partir de la valeur du potentiel zêta donné directement par le zêtamètre, dans le cas $\kappa R \gg 1$ en utilisant la relation $\mu = v/E = \epsilon_0 \epsilon_r \xi / \eta$.

II.3.3 Les forces d'hydratation

A courte distance on peut inclure la répulsion entre les couches d'hydratation dues aux ions OH^- adsorbé à la surface des particules. Cette force est exponentielle et peut se modéliser par [Manciu et Ruckenstein., 2001] :

$$F_{\text{hyd}} = \pi R B e^{-h/\lambda} \quad \text{avec} \quad B = \frac{A_h e}{12 \pi \lambda^2} \quad (\text{I-14})$$

La constante B est ajustée pour compenser la force attractive en $h = \lambda$. La valeur de λ est habituellement prise égale à $3A_h$.

II.3.4 Les forces stériques liées aux polymères adsorbés

L'adsorption de plus grosses molécules de types polymères ou polyélectrolytes à la surface des particules permet de stabiliser la suspension.

Les polymères s'adsorbent spontanément, bien que l'entropie soit défavorable du fait de la perte de certains degrés de liberté, mais l'enthalpie l'emporte et tend à favoriser l'adsorption. Cette compétition entre entropie et enthalpie fait qu'une partie seulement du polymère est adsorbée à la surface.

Le polymère adsorbé à la surface des particules limite l'approche des particules par encombrement des surfaces. Ceci crée une distance de séparation suffisamment grande pour que les forces attractives de van der Waals soient faibles. C'est la stabilité stérique. L'origine de cette stabilité est double et thermodynamiquement revient à diminuer le plus possible l'énergie libre du système :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Lors de l'interpénétration des couches de polymères une partie du fluide interstitiel est éjecté créant une surconcentration de polymères entre les particules. La concentration élevée de polymère entraîne une migration du liquide par pression osmotique qui tend à séparer les particules. On comprend que cette répulsion va beaucoup dépendre de l'affinité du polymère pour le solvant. Nous en discuterons les détails dans les parties suivantes.

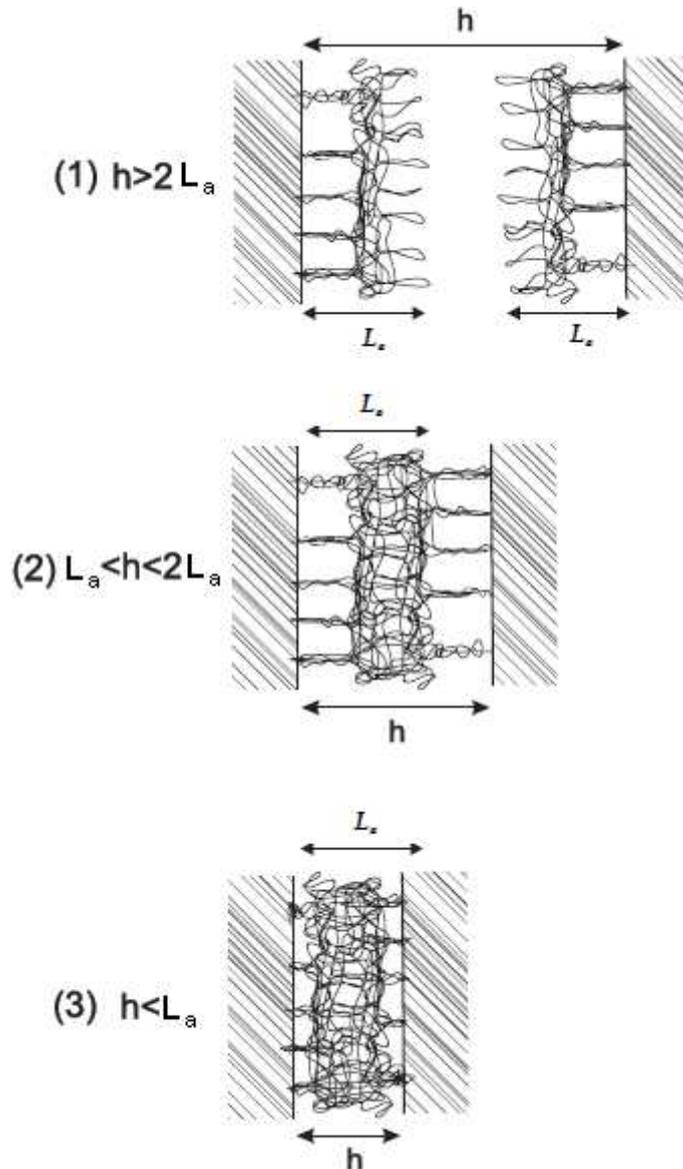


Figure II.14 : Domaines d'interactions entre les brins de polymères

La Figure II.14 représente les trois domaines d'interaction possible d'un polymère adsorbé sur deux surfaces en vis à vis.

En (1), la distance h entre les molécules est supérieure à deux fois la taille L_a des molécules. Il n'y a alors pas d'interactions entre molécule. En (2), il y a interpénétration des deux couches, la distance séparant les deux surfaces est $L_a < h < 2L_a$. Dans ce domaine la densité de segments augmente localement, la pression osmotique commence à avoir un effet sur l'interaction entre couches. Si le polymère est en bon solvant l'interaction sera répulsive, si le polymère est en mauvais solvant (c'est-à-dire que son affinité pour le fluide est plus faible que son affinité pour les autres monomères) alors

les interactions seront attractives. Enfin dans le dernier domaine (3) où la distance entre les surfaces est inférieure à la taille d'une molécule, $h < L_a$, il y a une composante de compression qui entre en jeu : l'élasticité (aussi d'origine entropique) du polymère qui amène une répulsion entre particules.

Nous avons classé les modèles d'interactions entre polymères en deux catégories:

- La première où la force d'interaction dépend explicitement du paramètre χ de Flory.
- La seconde où l'on distingue simplement deux états: le solvant θ et le "bon" solvant.

Dans la première catégorie se trouvent les modèles de [Vincent & al., 1986], de [Gay & Raphaël., 1993] pour un copolymère branché et plus récemment celui de [Flatt et al., 2009] qui ont étendu le modèle de [Gay & Raphaël., 1993]. Dans la seconde catégorie se trouvent essentiellement le modèle de [de Gennes., 1987] ; [de Gennes et Alexander].

II.3.4.1.1 Modèles dépendant explicitement du paramètre de Flory

La présence du polyélectrolyte intervient à la fois par la charge qu'il confère à la particule et par la force d'exclusion stérique lorsque deux couches de polymère adsorbées s'interpénètrent.

Comme on l'a déjà vu en section I-1, l'interaction de volume exclu entre monomères s'exprime au travers du paramètre de Flory, χ :

$$\chi = \frac{P}{k_B T} \left(\frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} - \varepsilon_{12} \right) \quad (\text{I-15})$$

où ε_{11} , ε_{22} , ε_{12} sont respectivement les énergies d'interaction monomère-monomère, solvant-solvant et monomère-solvant.

L'énergie de mélange associée à l'augmentation de concentration de polymère dans la zone de recouvrement a été donnée par [Evans & Napper., 1977] :

$$\Delta G_{\text{mix}}(p) = \frac{2kT}{v_1} \int_{z=\delta-p}^{\delta} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \phi_a(z) \phi_a'(z) dz \quad (\text{I-16})$$

où v_1 est le volume molaire du solvant et $\phi_a(z)$ le profil de densité du polymère à partir de la paroi; $\phi_a'(z)$ est le profil miroir et p la zone de recouvrement (la séparation entre les parois est $h = 2(\delta - p)$). Le résultat va bien sûr dépendre du profil de concentration du polymère à partir de la paroi. [Vincent et al., 1986] proposent plusieurs profils, le plus réaliste, produisant un maximum de $\phi_a(z)$ qui est décalé par rapport à la paroi, comme observé expérimentalement par [Cosgrove et al., 1986] avec une concentration de polymère donnée par :

$$\phi_a(z) = \phi_a^0(\delta) \left(1 + \frac{2z}{\delta} - \frac{3z^2}{\delta^2}\right) \quad (\text{I-17})$$

δ est l'épaisseur de la couche adsorbée et ϕ_a^0 la fraction volumique moyenne des monomères dans la couche. ϕ_a^0 est obtenue à partir de la masse adsorbée m_{ads} par la relation $\phi_a^0 = m_{\text{ads}}/(\rho_p \cdot \delta)$ avec ρ_p la densité du polymère. En utilisant l'hypothèse de Derjaguin pour passer de l'interaction entre 2 plans à l'interaction entre deux sphères on arrive, pour $\delta < h < 2\delta$ à [Vincent et al., 1986] :

$$\Delta G(h) = \frac{32\pi RkT}{15v_1} \frac{\phi_a^0(\delta)^2}{\delta^4} \left(\frac{1}{2} - \chi\right) \left(10\delta^2 \left(\delta - \frac{h}{2}\right)^4 - 12\delta \left(\delta - \frac{h}{2}\right)^5 + 3\left(\delta - \frac{h}{2}\right)^6\right) \quad (\text{I-18})$$

χ est le paramètre de Flory, par ailleurs v_1 est le volume spécifique de l'eau ($v_1 = 18 \cdot 10^{-6}/N_{\text{av}}$), R est le rayon des particules de carbonate de calcium, h la séparation entre les particules. Si h est supérieur à 2δ , alors la force de répulsion stérique sera nulle.

La force entre deux sphères de rayon R_1 et R_2 est obtenue en prenant la dérivée de (I-18) et en utilisant l'hypothèse de Derjaguin qui revient à remplacer πR par $2\pi R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$:

$$F_{V_2}(h) = \frac{64\pi R_1 R_2 k_B T}{30v_1(R_1 + R_2)} \frac{\phi_a^0(\delta)^2}{\delta^4} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(40\delta^2 \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^3 - 60\delta \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^4 + 18 \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^5 \right)$$

(I-19)

Comme le profil de densité est inconnu, il est intéressant de comparer avec un profil où la densité de monomères décroît continument à partir de la paroi de façon parabolique :

$$\phi_a(z) = 3\phi_a^0(\delta) \left(1 - \frac{z}{\delta}\right)^2$$

Ce qui, à partir de l'énergie de mélange donnée par [Vincent et al., 1986] et en suivant le même raisonnement donne la force de répulsion:

$$F_{V_1}(h) = \frac{192\pi R_1 R_2 k_B T}{5v_1(R_1 + R_2)} \frac{\phi_a^0(\delta)^2}{\delta^4} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(\delta - \frac{h}{2} \right)^5 \quad (\text{I-20})$$

Pour des recouvrements plus importants ($h < \delta$) il faut ajouter une énergie élastique de déformation des chaînes de polymère, qui ne dépend pas du paramètre de Flory. En pratique la force de "mélange" est déjà suffisante pour que cette zone de recouvrement ne soit pas explorée. Aussi, dans le cadre de la théorie précédente [Vincent et al., 1986] on ne considère pas l'énergie élastique de recouvrement.

Une autre approche basée sur des lois d'échelle combinant l'énergie de configuration d'origine entropique et les interactions de volume exclu entre monomères permet de déterminer un diagramme de conformation pour des polymères avec chaînes latérales [Gay & Raphael., 1993] :

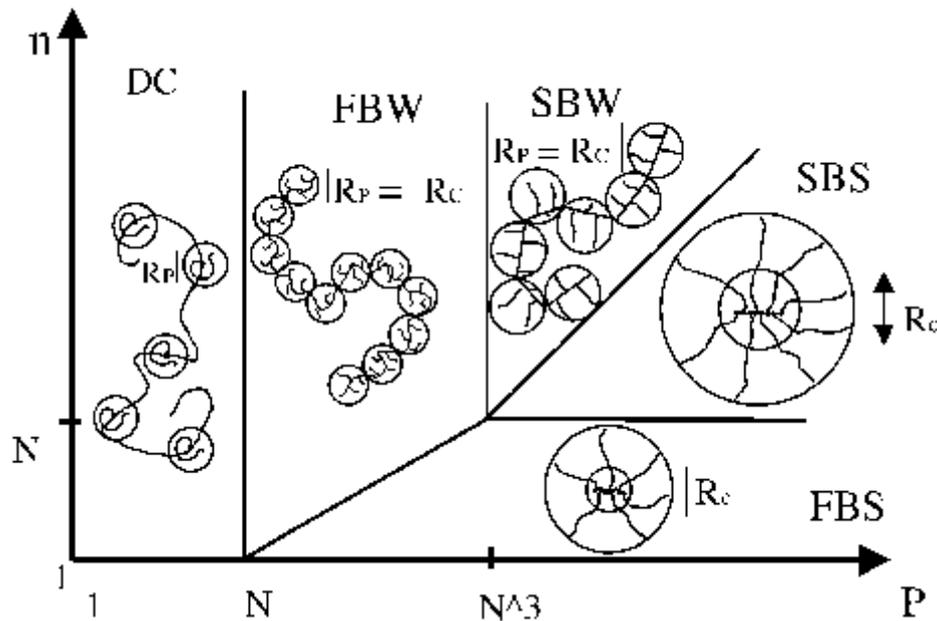


Figure II.15 : Diagramme de phase présentant la morphologie des polyméthacrylates ramifiés par des chaînes POE en fonction du nombre de motif de la chaîne : En rouge le domaine des molécules étudiées. [Gay et Raphaël., 1993]

Cette approche utilise l'énergie libre de Flory avec pour une chaîne linéaire de nN monomères:

$$\frac{A_F}{kT} \propto \frac{3}{2} \frac{R_g^2}{nNb^2} + nN^2 \frac{b^3}{R_g^3}$$

Où R_g est le rayon de giration du polymère, b la longueur d'un monomère. Le premier terme est l'énergie de configuration entropique: l'énergie élastique est $(1/2) * K * L^2$ avec une raideur d'origine entropique: $K = kT / (Nb^2)$. Le second terme est celui de volume exclu qui dépend des interactions entre 2 monomères qui s'exprime en $(nN)^2$.

En minimisant l'énergie par rapport à R_g on obtient $R_g = b * (nN)^{3/5}$ en bon solvant ($\chi < 1/2$).

De façon plus générale, pour un polymère "peigne" constitué de n segments et dont chacun des segments est constitué de N monomères méthacrylates pour le squelette et de P monomères polyoxyéthylène pour chaque branche. L'énergie libre s'exprime, en considérant la possibilité d'avoir le long de la chaîne des clusters (encore appelés blobs) de rayon R_c contenant n_c segments par :

$$\frac{A_F}{kT} = \frac{3}{2} \frac{R_c^2}{n_c N b^2} + \frac{3}{2} \frac{n_c R_c^2}{P_c b^2} + \frac{n P_c^2 b^3}{R_c^3} \quad (\text{I-21})$$

Les deux premiers termes représentent respectivement l'énergie d'élasticité entropique du squelette et de la chaîne et le troisième terme l'énergie de volume exclu au sein du cluster. Le nombre de monomères P_c appartenant au cluster peut être pris égal à celui de la chaîne latérale: $P_c=P$. Par ailleurs on détermine le nombre n_c de segments appartenant au cluster de taille R_c en égalisant l'énergie élastique du squelette à celle des chaînes latérales. Il en résulte que $n_c = \sqrt{P/N}$. En minimisant (I-21) par rapport à R_c et en utilisant cette valeur de n_c on obtient:

$$R_c = \left(\frac{1}{2}\right)^{1/5} b P^{7/10} N^{-1/10} \quad (\text{I-22})$$

Si dans le dernier terme de (I-21) on introduit un volume exclu dépendant du paramètre de Flory en remplaçant b^3 par $b^3(1-2\chi)$, alors on obtient à la place de (I-22):

$$R_c = \left(\frac{1-2\chi}{2}\right)^{1/5} b P^{7/10} N^{-1/10} \quad (\text{I-23})$$

On arrive, en généralisant ce raisonnement, au diagramme ci-dessus ([Gay et Raphaël., 1993]). Dans notre cas, par exemple pour le PCP45, $n=10$, $N = 5$ et $P = 45$ on se trouve dans la zone FBW (Flexible backbone worm) où on peut définir le polymère comme un ensemble de clusters de rayon R_c . Le rayon de giration, basé sur ces nouvelles entités est

alors: $R_g = R_c \left(\frac{n}{n_c}\right)^{3/5}$, soit en utilisant $n_c = \sqrt{P/N}$: et (I-23) on obtient ;

$$R_g = b P^{2/5} N^{1/5} n^{3/5} \quad (\text{I-24})$$

Pour un copolymère, il faut, en toute rigueur introduire deux tailles de monomère celle du squelette étant différente de celle des chaînes latérales. L'énergie libre d'un cluster s'écrit alors au lieu de (I-21) :

$$\frac{A_F}{kT} = \frac{3}{2} \frac{R_c^2}{n_c N b_N^2} + \frac{3}{2} \frac{n_c R_c^2}{P_c b_p^2} + \frac{n_c P_c^2 b_p^3 (1-2\chi)}{R_c^3} \quad (\text{I-25})$$

où b_N est la longueur du monomère du backbone et b_p la longueur du monomère de la chaîne latérale: (dans notre cas $b_N=0.25\text{nm}$ pour le méthacrylate et $b_p=0.36\text{nm}$ pour le POE). [Hwanky et al., 2008]. Le paramètre de Flory est pris en compte dans le volume exclu des monomères qui s'annule pour un solvant θ . [Flatt et al., 2009] utilisent cette expression de l'énergie libre en l'adaptant au cas d'une chaîne de polymère adsorbée sur une surface. Pour cela ils prennent au lieu de R_c pour le rayon du "blob" une valeur R_{AC} obtenue avec le même raisonnement mais en considérant les "blobs" comme des hémisphères de rayon R_{AC} couchés sur la surface. Ensuite la force de répulsion entre ces hémisphères est ensuite calculée en prenant en compte dans l'énergie de Flory la réduction de volume entraînée par le rapprochement des surfaces suivant Figure II.16 :

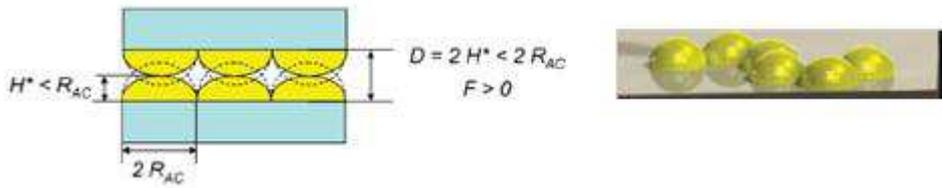


Figure II.16 : Modèle de demi sphères proposé par [Flatt et al., 2009]

D'après [Flatt et al., 2009], l'expression (I-25) de l'énergie de Flory est réécrite pour une chaîne adsorbée :

$$\frac{A_F}{kT} = \frac{3}{2} \frac{R_{AC}^2}{n_{AC} N b_N^2} + \frac{3}{2} \frac{n_{AC} R_{AC}^2 / 2}{P_c b_p^2} + \frac{n_{AC} P_c^2 b_p^3 (1 - 2\chi)}{R_{AC}^3 / 2} \quad (\text{I-26})$$

Les second et troisième termes ont été modifiés par rapport à (I-25) en considérant que pour le terme entropique des chaînes latérales on prend comme dimension caractéristique la moyenne géométrique de R_{AC} et $R_{AC}/2$. On remplace donc R_c^2 par $R_{AC}^2/2$ et dans le troisième terme de volume exclu on considère le volume d'un hémisphère au lieu d'une sphère.

La valeur d'équilibre du rayon de ces hémisphères adsorbés s'obtient par minimisation de l'énergie Eq.(I-26) :

$$R_{AC} = b_p \left[2\sqrt{2}(1 - 2\chi) \left(\frac{b_p}{b_n} \right)^2 \right]^{1/5} P^{7/10} N^{-1/10} \quad (\text{I-27})$$

et le nombre de segments appartenant à un "blob" est toujours obtenu en posant $P_c = P$ et en égalisant les deux premiers termes de (I-26) d'où:

$$n_{AC} = \frac{b_p}{b_n} \sqrt{\frac{2P}{N}} \quad (\text{I-28})$$

La dernière hypothèse consiste à considérer que lors de la compression de la couche de polymère les dimensions latérales des "blobs" ne changent pas et que donc seule la dimension perpendiculaire au plan sera affectée. Dans ce cas, on remplace dans (I-26) R_{AC}^2 par $R_{AC}^{4/3} h^{2/3}$ et R_{AC}^3 par $R_{AC}^2 \cdot h$ où h est l'épaisseur du "blob" comprimé. On a alors pour l'énergie d'un blob:

$$\frac{W_F(h, R_{AC})}{kT} = \frac{3}{2} \frac{R_{AC}^2}{n_{AC} N b_N^2} + \frac{3}{2} \frac{n_{AC} R_{AC}^{4/3} h^{2/3}}{2 P_c b_p^2} + \frac{2}{R_{AC}^2 h} \frac{n_{AC} P_c^2 b_p^3 (1-2\chi)}{1} \quad (\text{I-29})$$

Néanmoins la transformation de l'équation (I-26) dans l'équation (I-29), en considérant que c'est h qui est ajustable, fait que la valeur de $h=R_{AC}$ n'est plus la valeur d'équilibre. Nous avons donc introduit une seconde dimension d'équilibre en minimisant (I-29) par rapport à h tout en gardant la valeur de R_{AC} trouvée précédemment fixée. On arrive alors à une épaisseur d'équilibre du blob:

$$\delta_B = \left(\frac{1-2\chi}{R_{ac}^{\frac{10}{3}}} \frac{4P^3 b_p^5 n_c}{1} \right)^{\frac{3}{5}} \quad (\text{I-30})$$

Dans l'hypothèse de [Flatt et al., 2009] où les blobs sont au contact les uns des autres, l'énergie par unité de surface est obtenue en divisant par πR_{AC}^2 . On peut ensuite appliquer la relation de Derjaguin pour passer de la force entre deux plans à la force entre deux sphères:

$$F(h) = \pi R \cdot 2(W_F(h/2, R_{AC}) - W_F(\delta_B, R_{AC})) / (\pi R_{AC}^2) \quad (\text{I-31})$$

Où le facteur 2 prend en compte la compression des deux couches et h est la séparation entre les surfaces des deux particules sphériques

Il faut remarquer que dans ces modèles, le paramètre de Flory χ détermine la force répulsive entre polymères; d'ailleurs dans cette approche les dimensions R_{AC} et δ_F du blob disparaissent en solvant θ ($\chi = 0,5$) où la force répulsive disparaît, ce qui revient à négliger la force de répulsion "élastique" entre polymères. Dans l'approche de [Vincent et al., 1986] l'énergie élastique est explicitement négligée pour une séparation $h_c < h < 2h_c$.

II.3.4.1.2 Modèles ne dépendant pas explicitement du paramètre de Flory

Une autre forme plus simple, ne souffrant pas de cette restriction, a été dérivée par de Gennes [De Gennes., 1987]. Il décrit un équilibre entre la pression osmotique, qui s'accroît quand la compression (et donc la densité de monomères) augmente, et l'énergie de restauration élastique qui tend à s'opposer à l'augmentation de taille donnant une contribution négative à la force qui est due à la diminution de la taille. Il obtient ainsi une force par unité de surface donnée par :

$$F \propto \frac{kT}{D^3} \left(\left(\frac{h_c}{h} \right)^{9/4} - \left(\frac{h}{h_c} \right)^{3/4} \right) \quad (I-32)$$

Dans cette équation D est la distance moyenne entre deux extrémités adsorbées sur la surface et $h_c = 2\delta$ (deux fois l'épaisseur de la couche adsorbée); h est la séparation entre les deux plans. Cette dépendance en puissance 9/4 vient de ce que la pression osmotique est kT/ξ^3 et que la taille, ξ , de la maille caractéristique de la couche de polymère adsorbée varie comme $\xi \propto b\phi^{-v/(3v-1)} \propto b\phi^{-3/4}$ si $v = 3/5$, pour un bon solvant. Par ailleurs la force de rappel élastique est proportionnelle à ξ . Cette expression, à une constante multiplicative près, a été bien vérifiée expérimentalement par des mesures de force entre deux plaques de mica greffées pour des distances allant de 20 à 100 nm [Taunton et al., 1988]. L'expression (I-32) n'est cependant valable que si cette distance D est inférieure ou égale au rayon en bon solvant: $R_g = bN^{3/5}$. Dans le cas contraire les polymères ne sont plus étirés et ont une configuration dite en "champignon". Leur compression donne alors une force plus faible [de Gennes., 1987]:

$$F \cong \frac{kT}{D^2 h_c} \left(\frac{h_c}{h} \right)^{8/3} \quad (\text{I-33})$$

En utilisant l'approximation de Derjaguin pour 2 sphères on obtient à partir de l'intégration de (I-32) la force entre 2 sphères de rayon R :

$$F(h) = \pi R \int_h^{h_c} F(x) dx$$

et pour des sphères de rayons différents:

$$F_{DG}^{ij}(h) = 2\pi \frac{R_i R_j}{R_i + R_j} kT \frac{4h_c}{5D^3} \left[\left(\frac{h}{h_c} \right)^{-5/4} + \frac{5}{7} \left(\frac{h}{h_c} \right)^{7/4} - \frac{12}{7} \right] \quad (\text{I-34})$$

De la même façon la force entre deux plans pour la configuration "champignon" (Eq.I-33) donnera pour la force entre deux sphères:

$$F_{DGch}^{ij}(h) = \frac{6}{5} \pi \frac{R_i R_j}{R_i + R_j} \frac{kT}{D^2} \left[\left(\frac{h_c}{h} \right)^{5/3} - 1 \right] \quad (\text{I-35})$$

Une analyse plus détaillée de cette théorie donne la valeur du préfacteur dans (I-32) en introduisant deux constantes k_1 et k_2 intervenant respectivement pour la pression osmotique et la force de rappel entropique [Patel et al., 1988]. Ces auteurs obtiennent l'expression suivante à la place du préfacteur $4h_c / 5D^3$ de l'expression (I-34) :

$$C = \frac{1}{b^2} 2k_1 \left(\frac{7k_2}{5k_1} \right)^{5/12} \left(\frac{b^2}{D^2} \right)^{11/6} N \quad (\text{I-36})$$

En bon solvant l'épaisseur des deux couches, $h_c = 2\delta$ est donnée par [Patel et al., 1988] (Eq(15)) :

$$h_c = 2bN \left(\frac{b^2}{D^2} \right)^{1/3} \left(\frac{5k_1}{7k_2} \right)^{1/3} \quad (\text{I-37})$$

Où N est le nombre de monomères de la chaîne et b la longueur d'un monomère.

Soit en remplaçant N dans (I-36) par son expression tirée de (I-37):

$$C = \frac{h_c}{D^3} k_1 \left(\frac{7k_2}{5k_1} \right)^{9/12}$$

On remplace le préfacteur égal à 4/5 dans l'expression I-34 par ce facteur C dépendant de k_1 et k_2 . Soit pour deux particules de rayon R_i et R_j :

$$F_{\text{Patel}}^{ij}(h) = 2\pi \frac{R_i R_j}{R_i + R_j} kT \frac{h_c}{D^3} k_1 \left(\frac{7k_2}{5k_1} \right)^{9/12} \left[\left(\frac{h}{h_c} \right)^{-5/4} + \frac{5}{7} \left(\frac{h}{h_c} \right)^{7/4} - \frac{12}{7} \right] \quad (\text{I-38})$$

Les valeurs de k_1 et k_2 ont été estimées pour une chaîne de POE de masse molaire 5000g/mol à partir de mesures de forces de compression entre surfaces de mica : $k_1=0,007$ et $k_2=0,02$ [Jeon et al., 1991].

Notons aussi que l'équation (I-38) n'est valable que pour un bon solvant. En partant de la variation de la maille caractéristique dans la solution de polymère semi-diluée donnée par:

$\xi \propto b\phi^{-v/(3v-1)} \propto b\phi^{-1}$ si $v = 1/2$ pour un solvant θ , [Patel et al., 1988] obtiennent :

$$F_{\text{Patel}\theta}^{ij}(h) = 2\pi \frac{R_i R_j}{R_i + R_j} kT \frac{h_c}{D^3} k_1^{-1/4} k_2^{3/4} \left[\left(\frac{h}{h_c} \right)^{-2} + \left(\frac{h}{h_c} \right)^2 - 2 \right] \quad (\text{I-39})$$

II.3.5 Les forces liées aux polymères non adsorbés : Déplétion

Si les particules sont suffisamment proches pour que les molécules de polymères libres (non adsorbés à la surface) n'aient plus la place de se mettre dans l'espace entre les particules, cette zone de moindre densité en polymère, va conduire à une force attractive

car la pression osmotique exercée par le polymère sur chacune des 2 sphères n'est plus isotrope.

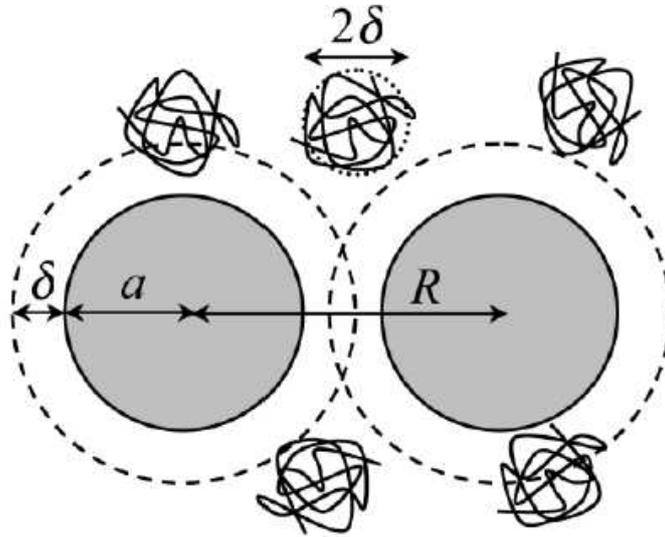


Figure II.17 : Conséquence du polymère non adsorbé : forces de déplétions

L'énergie en résultant est donnée par [Quemada., 2002] :

$$W(h) = -\frac{4\pi}{3}(R + \delta)^3 \left(1 - \frac{3(2R + h)}{4(R + \delta)} + \frac{(2R + h)^3}{16(R + \delta)^3} \right) P_{osm} \quad \text{si } h < 2\delta$$

où δ peut être pris égal au rayon de giration du polymère et $W(h)=0$ si $h > 2\delta$. P_{osm} est la pression osmotique du polymère.

La force correspondante est donnée par :

$$F = -\frac{dW}{dh} \sim \pi R (h - 2\delta) P_{osm}$$

Pour estimer l'ordre de grandeur de cette force par rapport aux autres on peut prendre simplement $P_{osm} = cRT/M$ où M est la masse molaire du polymère.

II.3.6 Les forces hydrodynamiques

Dans une suspension concentrée, la force entre deux sphères séparées par une distance h est reliée à la vitesse relative $V_r = \frac{h}{R} \frac{F}{3\pi\eta R}$ [Batchelor., 2000]. Cette vitesse relative

tend vers zéro si la séparation tend vers zéro, mais l'ordre de grandeur de la vitesse relative entre deux sphères séparées d'une distance $2R$ dans le sens du gradient de vitesse sera $v_r = 2\dot{\gamma}R$, d'où une force hydrodynamique générée par le cisaillement:

$F_H = \frac{6\pi\eta R^3}{h} \dot{\gamma}$ qui diverge quand la séparation tend vers zéro. C'est cette divergence de

la force hydrodynamique de lubrification qui est à l'origine de la divergence de la viscosité quand la fraction volumique tend vers une fraction critique correspondant à $h = 0$.

II.3.7 Les forces de contacts

Ces forces jouent un rôle pour des suspensions dont la taille des particules est supérieure au micron (faiblement Brownienne). Trois régimes sont observés. Le régime frictionnel où la fraction volumique en particule est importante; la force dépend de la rugosité des particules, elle peut être décrite par une loi de Coulomb. Le régime collisionnel pour les faibles fractions volumiques où les échanges de quantité de mouvement entre les particules par contact sont quasi instantanées. Et enfin le régime lubrifié où la fraction volumique est importante ; il n'y a pas de contact direct entre les particules mais il y a dissipation visqueuse par mouvement de couches de fluide autour des particules qui peut générer de très fortes pressions.

II.3.8 La sédimentation

II.3.8.1 Suspensions non colloïdales

Dans une suspension, si l'agitation brownienne est négligeable devant la force de gravité alors les particules sédimentent naturellement. Cette sédimentation résulte de trois forces, le poids, la poussée d'Archimède et la friction entre particules.

La vitesse de sédimentation d'une particule isolée dans un fluide est donnée par la vitesse de Stokes :

$$v = \frac{2gR^2 (\rho_p - \rho_s)}{9\eta}$$

Où R est le rayon de la particule, ρ_p la masse volumique du fluide, ρ_s la masse volumique de la particule, η la viscosité du fluide.

Cette expression reste valable pour des suspensions très diluées, de fraction volumique inférieure à 1%. Pour des suspensions un peu plus concentrées, la vitesse de sédimentation des particules est influencée par les interactions hydrodynamiques des particules voisines. [Batchelor., 1972] en a donné une expression :

$$\langle v \rangle = v_0 (1 + \alpha\phi + \beta\phi^2 + o\phi^3)$$

Avec v_0 : la vitesse de sédimentation d'une particule isolée, $\alpha = -6,55$ pour des particules sphériques.

II.3.8.2 Suspensions colloïdales : Formation d'un gel puis tassement

En l'absence de barrière stérique apportée par le polymère adsorbé les interactions au sein d'une suspension colloïdale sont le plus souvent attractives. Un système colloïdal où l'attraction domine est formé d'agrégats. Il est intéressant de remarquer que le

volume effectif occupé par un agrégat est très supérieur au volume des unités élémentaires le constituant (les particules). Par exemple un agrégat ayant une dimension fractale $D_f = 1,78$, composé de $N = 10^4$ particules monodisperses de rayon $a = 35$ nm donnera un rayon d'agrégat R d'après la loi d'échelle suivante : $R = aN^{1/D_f}$ égale à 6 μm . Cet agrégat occupera un volume effectif de 10^3 μm^3 alors que le volume total des particules isolées vaut seulement 2 μm^3 . Cet exemple illustre bien comment un objet fractal (agrégat) remplit l'espace.

On définit alors la fraction volumique d'une suspension agrégée par,

$$\Phi_{eff} = \frac{\text{volume occupé par les agrégats}}{\text{volume total de la suspension}}$$

[Senis., 1998] a montré que la fraction volumique nécessaire à la formation d'un gel noté ϕ_{gel} composé de particules de rayon a dans un volume V est donnée par:

$$\phi_{gel} = \left(\frac{3V}{4\pi a^3} \right)^{\frac{D_f-3}{3}}$$

où D_f est la dimension fractale au sein du gel.

Pour des particules d'un rayon $a = 35\text{nm}$ la gélification se produit pour une fraction volumique égale à 10^{-5} %, ce qui est extrêmement faible.

Si la fraction volumique d'une suspension colloïdale de particules susceptibles de s'agréger est accrue (mais reste en deçà d'une certaine valeur [Senis., 1998]), les agrégats croissent et se connectent rapidement. Cette suspension est alors susceptible de former un gel avant que la sédimentation des agrégats ne devienne importante. Le gel ainsi formé doit supporter les contraintes générées par son propre poids, sinon il s'effondre sur lui-même et la suspension se sépare en laissant apparaître un front net délimitant une zone exempte de particules. Contrairement au cas d'une suspension non colloïdale pour laquelle les agrégats sédimentent indépendamment, il s'agit ici d'un effet coopératif puisque c'est le gel constitué par un empilement d'agrégats qui se tasse.

La Figure II.18 schématise les deux types de comportement que peut engendrer la sédimentation sur une suspension non colloïdale et sur une suspension colloïdale.

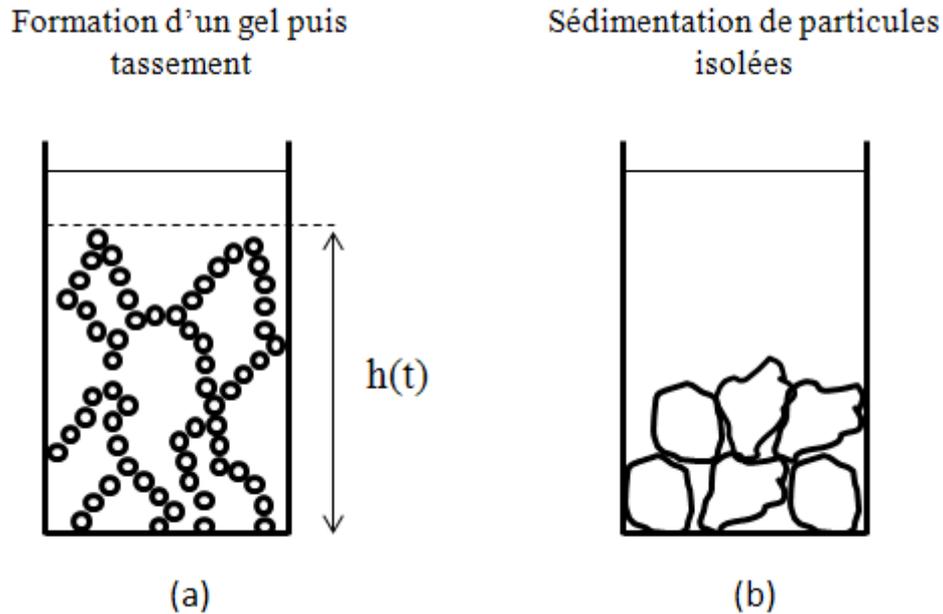


Figure II.18 : Schéma représentant la sédimentation de suspensions colloïdale (a) et non colloïdale (b)

II.4 Étude macroscopique d'une suspension

La manifestation de toutes les forces exprimées dans les parties précédente peut être mesurée de façon globale par des mesures macroscopique. La sédimentation des suspensions permet déjà d'avoir des informations sur les forces en présence dans une suspension mais la façon la plus complète de procéder est d'effectuer des mesures de rhéologie.

La rhéologie permet la mesure essentiellement de quatre grandeurs caractéristiques des fluides : la contrainte seuil c'est-à-dire la contrainte nécessaire à la mise en écoulement du fluide, les modules élastique et visqueux qui mesurent les contraintes et la dissipation d'énergie au sein du fluide soumis à une faible déformation oscillante et enfin la viscosité, également appelé la consistance pour des fluides complexes.

II.4.1 La fraction volumique

La grandeur fondamentale qui gouverne le comportement d'une suspension de particules est sa concentration ou fraction volumique ϕ_v . Pour une suspension constituée d'eau et de particules, elle est exprimée comme étant le volume des particules rapporté au volume total de la suspension.

$$\phi_v = \frac{V_{particules}}{V_{total}} = \frac{V_{particules}}{V_{particules} + V_{eau}}$$

A faible fraction volumique, le mouvement Brownien prédomine sur les forces hydrodynamiques et interparticulaires car la distance entre les surfaces des particules est grande comparée à la portée des forces. [Einstein., 1956] a étudié de telles suspensions. L'augmentation de la fraction volumique diminue les distances interparticulaires, la probabilité d'interaction entre particules augmente, ce sont alors les forces de surfaces et hydrodynamiques qui vont déterminer les propriétés du système. Plus on augmente la fraction volumique plus la suspension va se comporter comme un solide du fait du rapprochement des particules entre elles et de l'absence de la possibilité de se mouvoir. A ce niveau les suspensions sont considérées comme des « suspensions solides ». La Figure II.19 montre les différents domaines possibles de fraction volumique de particules.

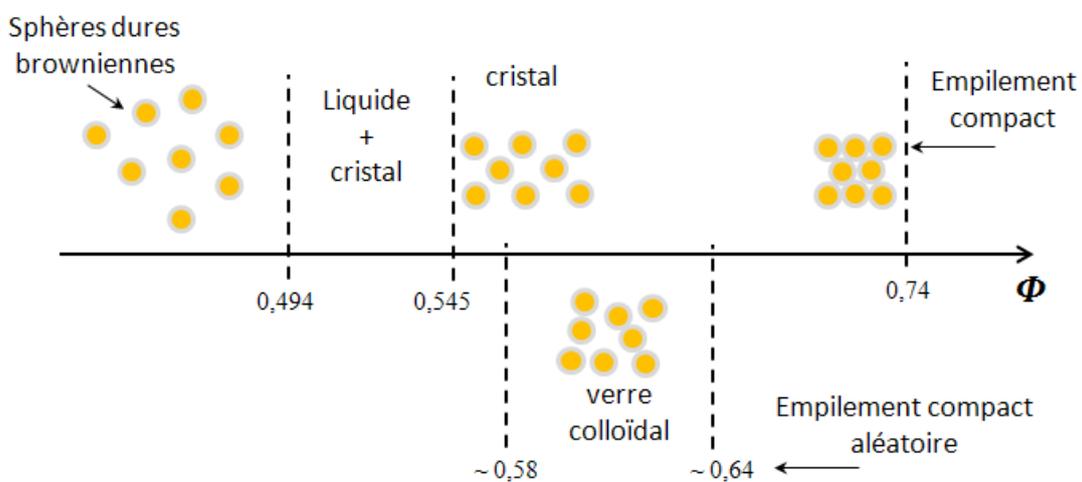


Figure II.19 : Distribution des sphères dures en fonction de la fraction volumique

II.4.2 Caractérisation du comportement rhéologique des suspensions

II.4.2.1 La viscosité

Eyring a proposé une relation pour la viscosité d'un fluide simple à partir des grandeurs microscopiques en se basant sur les interactions entre molécules proches. L'énergie transférée par la contrainte macroscopique appliquée sert à abaisser la barrière de potentiel qui maintient les particules dans leur état d'équilibre. Ce modèle fonctionne assez bien pour les liquides simples. Pour les suspensions la modélisation n'est pas encore bien maîtrisée du fait de la complexité des interactions mises en jeu lors de l'écoulement. Il y a cependant beaucoup de modèles donnant des lois de comportements qui représentent bien la viscosité mais dans des domaines de concentrations déterminés. Pour une fraction volumique inférieure à 5% on utilise la loi d'Einstein :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5\phi) \quad (\text{I-40})$$

Avec η_0 : la viscosité du fluide interstitiel. Lorsque les interactions hydrodynamiques entre particules ne sont plus négligeables il faut ajouter un terme en Φ^2 ; Batchelor [Batchelor., 2000] a calculé ce coefficient qui vaut 6,2.

Pour des sphères dures à plus haute fraction volumique il faut prendre en compte le fait que la viscosité va diverger lorsqu'on se rapproche de la fraction volumique maximale pour une suspension donnée. Ici de nombreux modèles existent, ils sont tous semi phénoménologiques, le modèle de Krieger-Dougherty est le plus utilisé [Krieger & Dougherty., 1959] :

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right)^{-\eta \phi_{\max}}$$

Avec ϕ_{\max} la fraction volumique maximum et $\eta = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_0}{\phi \eta_0}$

Les valeurs de viscosité mesurées sur des suspensions de sphères dures ont été tabulées par Barnes [Barnes et al., 1987].

II.4.2.2 Contrainte seuil et Forces interparticulaires

La contrainte seuil d'une suspension est la contrainte nécessaire pour provoquer l'écoulement de la suspension sous l'effet d'un cisaillement. Pour cela il faut casser le gel qui s'est formé du fait de l'agrégation des particules entre elles. Comme l'agrégation est conditionnée par le bilan des forces répulsives et attractives s'exerçant entre les particules, on peut relier la contrainte seuil à ces forces.

Pour cela on suivra le raisonnement utilisé par [Molerus., 1975] et repris par [Kapur et al., 1997] pour le cas polydisperse, Figure II.20. Dans cette approche [Molerus., 1975] considère un plan coupant les particules à différentes altitudes ξ avec une équiprobabilité: $n d\xi/R$ où n est le nombre de sphères coupées par le plan par unité de surface. La surface coupée par le plan sur une sphère à l'altitude ξ est $\pi(R^2 - \xi^2)$ et donc en moyenne la surface relative coupée par le plan sera:

$$\frac{A_p}{A} = \frac{n\pi}{R} \int_0^R R^2 - \xi^2 d\xi = n \frac{2\pi R^2}{3} \quad (I-41)$$

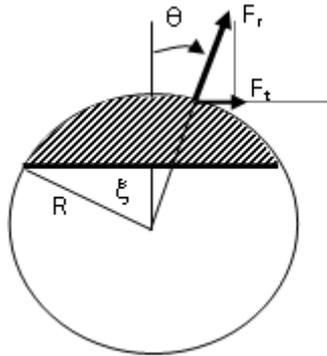


Figure II.20 : Raisonnement de Molerus d'une particule sphérique coupée par un plan

Par ailleurs la surface relative coupée en moyenne est reliée à la fraction volumique par $A_p / A = \Phi$ d'où en identifiant avec (I-41) le nombre de particules coupées par unité de surface est:

$$n = \frac{3\Phi}{2\pi R^2} \quad (I-42)$$

La force moyenne nécessaire pour séparer deux sphères est reliée à la force radiale attractive entre paires de sphères. Le nombre de contacts d'une particule coupée à l'altitude ξ avec d'autres particules situées au dessus, va être égal à l'aire de la calotte sphérique divisée par la surface totale de la sphère multiplié par le nombre de coordination $K(\Phi)$. La contribution adhésive de la paire de particules dont l'axe des centres fait un angle θ avec la direction de traction est : $F_t = F_r \cos\theta$ qui doit être moyennée sur la surface de la calotte S_c :

$$F_n(\xi) = \frac{K(\Phi)}{4\pi R^2} F_r \int_0^{\theta_\xi} \cos\theta \ 2\pi R^2 \sin\theta \ d\theta$$

L'intégrale est l'aire projetée: $\pi(R^2 - \xi^2)$ et la moyenne de $F_n(\xi)$ sur toutes les altitudes ξ du plan de coupure avec une équiprobabilité donne :

$$\langle F_n \rangle = \frac{K(\Phi)}{4} F_r \int_0^R \left(1 - \frac{\xi^2}{R^2}\right) \frac{d\xi}{R} = \frac{K(\Phi)F_r}{6} \quad (I-43)$$

La relation entre la contrainte seuil et la force moyenne dans la direction de traction est:

$$\tau_y = n \langle F_n \rangle = \frac{\Phi K(\Phi)}{4\pi R^2} F_r \quad (I-44)$$

Dans cette expression F_r est la force radiale entre deux particules qu'il faut appliquer pour séparer ces deux particules. Les diverses expressions de ces forces ont été exposées au paragraphe précédent. Par ailleurs $K(\Phi)$ est le nombre de coordination d'une particule sphérique. Une expression souvent citée, dite de Gotoh [Suzuki et al. 1981] est:

$$K(\Phi) = 36 \Phi / \pi \quad (I-45)$$

Cette relation est compatible avec les calculs de [Iwata et Omma, 1974]. D'autres expressions telle que celle de [Rumpf., 1962] : $K(\Phi) = \pi/(1-\Phi)$ ou celle proposée par [Helle., 1985] : $K(\Phi) = 12 \Phi$ donnent des valeurs assez voisines dans le domaine de concentration qui nous concerne.

L'extension de ce modèle à une suspension polydisperse suit le même raisonnement, avec, en remplaçant l'expression (I-42) par :

$$n_j = \frac{3\Phi}{2\pi R_j^2} S_j \quad (\text{I-46})$$

où n_j est le nombre de sphères de rayon R_j dans le plan de coupure et S_j la fraction surfacique de sphères de rayon R_j :

$$S_j = \frac{m_j / R_j}{\sum_j m_j / R_j} \quad (\text{I-47})$$

Le nombre de coordination des sphères de rayon R_j avec des sphères de rayon R_i est donné par [Suzuki et Oshima, 1983] et [Suzuki et Oshima, 1985] :

$$K_{ij}(x) = 0.134 K(\Phi) \frac{1+x}{1+x-\sqrt{x(x+2)}} \quad \text{avec } x = R_j / R_i \quad (\text{I-48})$$

On aura à l'aide de (I-48) et (I-46) la généralisation de (I-44) pour une suspension polydisperse:

$$\tau_y = \frac{1}{4\pi} \Phi \sum_j \frac{S_j}{R_j^2} \sum_i S_i K_{ij}(R_j / R_i) F_{ij}^r \quad (\text{I-49})$$

Dans (I-49) S_j est la fraction surfacique d'une particule j ayant un diamètre centré sur d_j , qui est obtenue par diffusion de lumière. L'expression F_{ij}^r est la force radiale totale entre deux particules de rayon R_i et R_j dont les diverses expressions ont été exposées dans la section I-3.

Les relations (I-38) et (I-39) conduisent à une prédiction de croissance de la contrainte seuil en Φ^2 si la force F_r ne dépend pas de la fraction volumique. Comme la contrainte seuil diverge pour une fraction volumique voisine de celle reliée à la divergence de la viscosité, cette divergence doit être reflétée par la force attractive interparticulaire en prenant en compte les forces de friction solide résultant de l'encombrement

géométrique. En pratique [Kapur et al., 1997], pour ajuster leurs résultats expérimentaux, utilisent une distance de séparation entre particules qui dépend de la fraction volumique sous la forme $h(\Phi) = h_0.f(\Phi)$ où h_0 est la distance d'équilibre donnée par la condition d'équilibre entre force répulsive et attractive et $f(\Phi)$ une fonction déduite des mesures expérimentales; une approche similaire a été utilisée également pour le module de cisaillement [Neuville et al., 2011].

Dans une autre approche [Flatt et Bowen (2006)] et [Flatt et Bowen (2007)], sur la base des résultats expérimentaux de [Zhou et al., 1999], ne considèrent pas le changement de distance de séparation interparticulaire avec la fraction volumique. Ils introduisent un « volume effectif perdu » créé sur la base de cônes reliant deux particules. Ils arrivent ainsi à l'expression suivante pour la contrainte seuil:

$$\tau_y = m_1 \frac{\Phi^2(\Phi - \Phi_0)}{\Phi_{\max} (\Phi_{\max} - \Phi)} \quad (\text{I-50})$$

Dans cette expression le préfacteur m_1 est relié au maximum de la force attractive et à la distribution de taille; il est inversement proportionnel au carré du rayon moyen des particules et du carré de la séparation entre les surfaces. La fraction volumique Φ_{\max} correspond à la fraction volumique maximum et Φ_0 est le seuil de percolation où la contrainte seuil commence à apparaître. Au final la liaison entre la quantité m_1 et les paramètres physiques est trop indirecte pour en obtenir des informations pertinentes sur les forces interparticulaires.

II.4.2.3 Les modules élastique et visqueux

Comme nous venons de le voir une suspension de particules présente des propriétés différentes d'un fluide classique du fait de la présence de particules. Ce type de fluide peu avoir un comportement viscoélastique. Aux faibles déformations il se comporte comme un solide élastique de type Hooke tandis qu'aux fortes déformations il se comporte comme un fluide Newtonien. Le module élastique et le module visqueux mesurent ces grandeurs.

Il suffit alors de solliciter la suspension avec une déformation oscillante de type :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

Avec γ_0 et ω respectivement l'amplitude de la déformation et la fréquence imposées.

On mesure alors une contrainte de la même forme avec un certain déphasage φ :

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \varphi)$$

Où τ_0 est l'amplitude de la contrainte résultante et φ le déphasage entre la contrainte et la déformation

On définit alors G^* le module complexe comme la somme du module élastique G' et du module visqueux G'' :

$$G^* = G' + iG''$$

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\varphi)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\varphi)$$

Pour un solide purement élastique G' est constant et G'' est nul, pour un fluide Newtonien c' est l'inverse.

Le module de cisaillement à fréquence nulle: G_0 est obtenu à partir de l'égalité entre l'énergie élastique macroscopique exprimé par unité de volume:

$$W = \int_0^\gamma \sigma(\gamma) d\gamma = \frac{1}{2} G_0 \gamma^2$$

et l'énergie nécessaire pour séparer une paire de particules :

$$W_2 = \int_{h_0}^h F(h) dh = \frac{1}{2} \delta h^2 \left. \frac{d^2 U(h)}{dh^2} \right|_{h=h_0}$$

Où $U(h)$ est l'énergie potentielle de paire

$\frac{d^2U}{dh^2} \bigg|_{h_0}$: est le rayon de courbure dans le puits de potentiel

En h_0 on peut écrire le développement limité suivant :

$$U(h) = U(h_0) + \frac{1}{2} (h-h_0)^2 \frac{d^2U}{dh^2} \bigg|_{h_0}$$

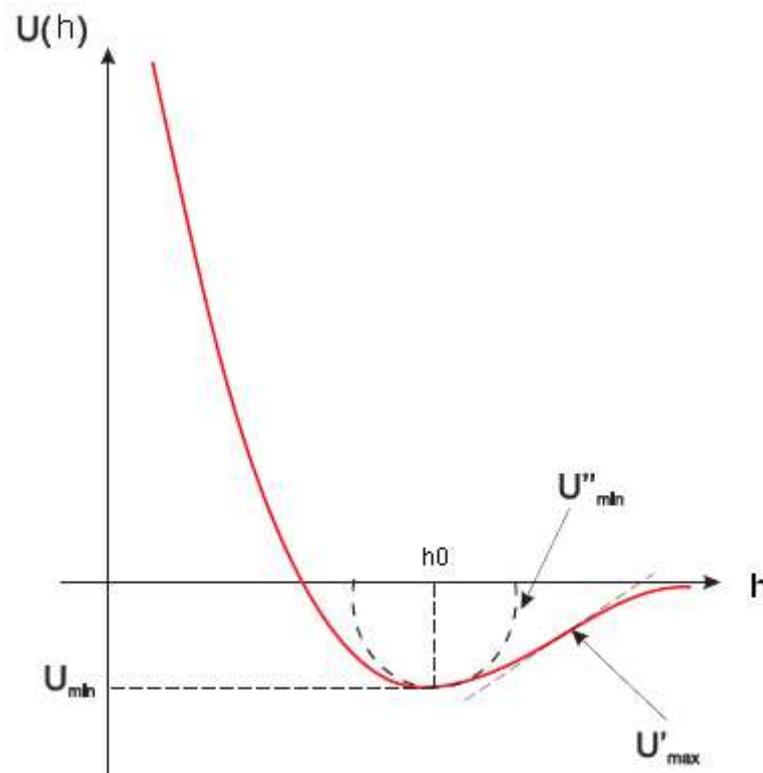


Figure II.21 : Potentiel d'interaction des forces totale au sein d'une suspension

Dans cette expression le premier terme du développement est nul puisque $F(h) = -dU/dh = 0$ en $h=h_0$.

On a noté $K(\Phi)$ le nombre de coordination d'une particule et $d = 2R$ son diamètre. En approximant la déformation par $\gamma = \delta h/d$ et en posant que $W = 1/2 (N/V) K(\Phi) W_2$ il en résulte que [Russel et al., 1991]:

$$G_0 = \frac{3\phi}{\pi d} K(\phi) \frac{dF}{dh} \tag{I-51}$$

L'approximation $\gamma = \delta h/d$ utilisée pour obtenir (I-51) est une simplification par rapport au modèle de Kapur où une moyenne est prise sur tous les plans de coupure. Nous partons de l'expression de G_0 obtenue comme dérivée de la contrainte par rapport au taux de déformation en $h=h_0$ où la force est nulle soit d'après (I-44) :

$$G_0 = \frac{d\tau}{d\gamma} = \frac{\Phi}{\pi d^2} K(\phi) \left\langle \frac{dF(h)}{d\gamma} \Big|_{h=h_0} \right\rangle$$

On pose $\gamma = y/d$ où y est la direction de traction et la moyenne de la dérivée de la force se fait suivant la même méthode que celle utilisée par Kapur. On obtient alors :

$$G_0 = \frac{\Phi K(\Phi)}{10\pi} \frac{1}{d} \frac{dF}{dh} \Big|_{h=h_0} \quad \text{pour le cas monodisperse ou bien pour le cas polydisperse :}$$

$$G_0 = \frac{4\Phi}{10\pi} \sum_j \frac{S_j}{d_j^2} \left[\sum_i S_i K_{ij}(R_j/R_i) \frac{dF^{ij}}{dh} \Big|_{h=h_0} (R_i R_j) \right] \quad (I-52)$$

Chapitre 2

III. Matériaux étudiés

III.1 Les particules de carbonates de calcium

Le choix des particules s'est fait afin d'être dans un système le plus proche, au niveau ionique, d'un béton mais sans le phénomène de prises en masse dans le temps au contact de l'eau. Nous avons alors choisi le carbonate de calcium (CaCO_3) car les ions calcium et carbonate, comme dans les ciments, jouent un rôle important par rapport aux molécules de fluidifiant et de leur capacité d'adsorption sur les particules. De plus le pH de ces suspensions est assez élevé (équilibre aux alentours de 9) ce qui entraîne un surplus d'ions hydroxyde dans la suspension tout comme au sein des suspensions de ciments.

Dans ce chapitre nous détaillons l'état d'agrégation d'une suspension de CaCO_3 avant la présentation des deux types de particules étudiées.

III.1.1 Agrégation d'une suspension de CaCO_3

Au sein d'une suspension de carbonate de calcium les forces entre particules sont de deux natures : électrostatique et de van der Waals. L'état d'agrégation d'une suspension de carbonate de calcium dépend de la prédominance de l'une de ces forces par rapport à l'autre. Grâce aux équations d'équilibres ioniques ainsi qu'aux relations des forces de surfaces entre deux particules présentes dans l'état de l'art, nous déterminons l'ordre de grandeur des forces attractives de vdW ainsi que des forces répulsives de Debye Hückel au sein des suspensions.

A la pression atmosphérique, les concentrations des ions au sein de la suspension sont les suivantes: $[Ca] = 5.10^{-4}$ mol/l; $[HCO_3^-] = 9,83.10^{-4}$ mol/l; $[CO_3^{2-}] = 8,9.10^{-6}$ mol/l et $[OH^-] = 1,93.10^{-6}$ mol/l.

La portée κ^{-1} de la force de Debye Huckel en fonction des concentrations ioniques est donnée par (I-12). Son évolution en fonction du pH est reportée sur la Figure III.1.

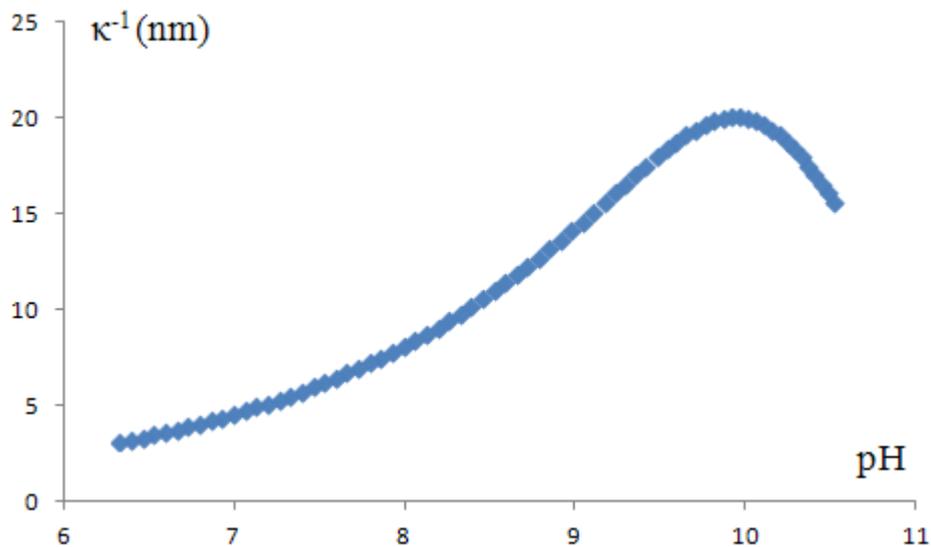


Figure III.1: Évolution de κ^{-1} en fonction du pH de la suspension

On voit que la portée maximum est obtenue pour un pH de 10 qui correspond au minimum des concentrations ioniques (cf Figure II.4). Pour le pH d'équilibre à la pression atmosphérique on a $\kappa^{-1} = 9,3$ nm.

La force de van der Waals est donnée par la relation I-10. Sur la Figure III.2 nous comparons la force de van der Waals à celle de Debye Huckel (Eq. I-13) avec un potentiel zêta, $\zeta = 8,3$ mV, en fonction de la séparation entre les particules, h.

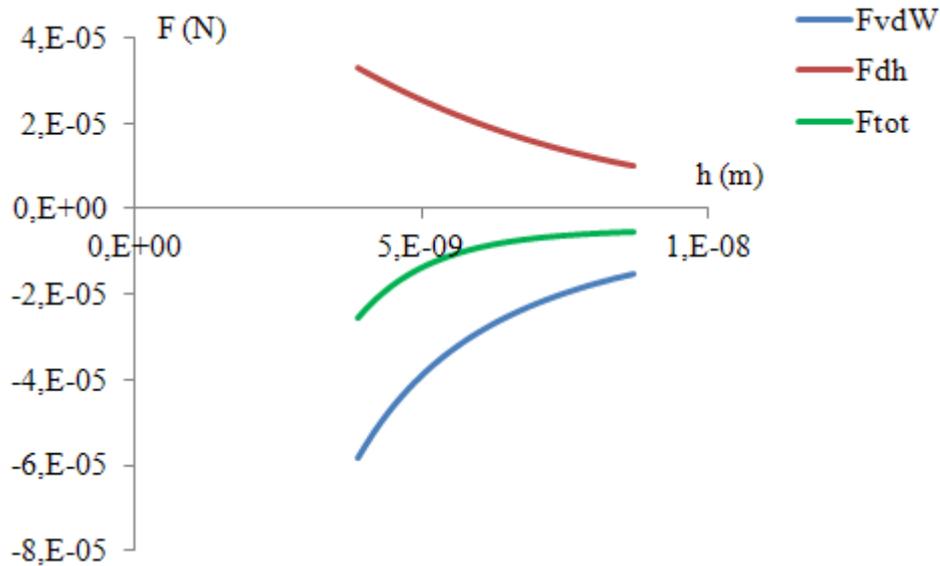


Figure III.2 : Comparaisons des Forces de van der Waals (courbe bleue) et de Debye Huckel (courbe rouge) en fonction de la séparation des particules

L'amplitude de la force attractive de van der Waals est environ deux fois plus grande que celle répulsive de Debye Huckel. On voit alors que naturellement les particules de carbonates de calcium sont agrégées.

III.1.2 Caractérisation des particules utilisées

Nous utilisons deux sortes de particules de carbonate de calcium, l'une de taille micrométrique obtenue par concassage mécanique et distribué par la société OMYA sous la dénomination BL200, et l'autre synthétisée au laboratoire à partir de chaux extra pure. Les particules obtenues sont de petites tailles, de quelques dizaines de nanomètres, et assez mono disperse.

III.1.2.1 Les microparticules

Ce carbonate de calcium est constitué de particules ayant une distribution en tailles allant de $0,5\mu\text{m}$ jusqu'à plusieurs dizaines de microns (Figure III.3). La distribution en taille à été obtenue à l'aide d'un instrument utilisant la diffusion de la lumière pour estimer les tailles des particules. L'appareil est un Master Sizer de marque Malvern

couplé à un module Hydro2000S qui permet une mesure en phase liquide. Son principe de fonctionnement repose sur la mesure de l'intensité de la lumière diffusée par les particules. On remonte à la taille des entités en utilisant la théorie de Rayleigh et de Mie pour les plus grosses particules qui établit que plus une particule est petite plus elle diffuse avec un angle important. Une série de capteurs se situant à des hauteurs différentes du faisceau lumineux recueillent l'intensité diffusée. Les limitations de ce dispositif sont : une taille de particules plus grande que 10 nm, une concentration en particules faible (pour éviter les diffusions multiples) et des particules relativement sphérique.

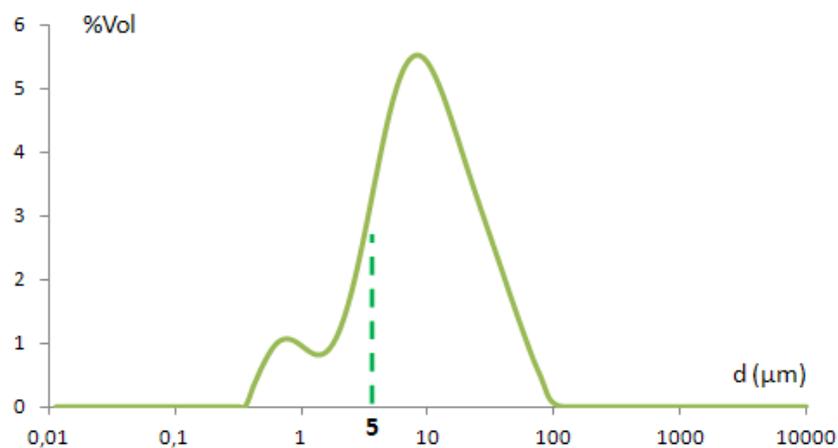


Figure III.3 : Courbe de distribution des tailles du carbonate de calcium

On voit sur la Figure III.3 que la distribution est très étalée avec une taille moyenne exprimée en volume de 5µm. La Figure III.4 est un cliché représentatif de ces particules de CaCO₃ obtenu en microscopie électronique à balayage. Le trait représentant l'échelle en bas à droite de l'image vaut 1µm sur la figure.

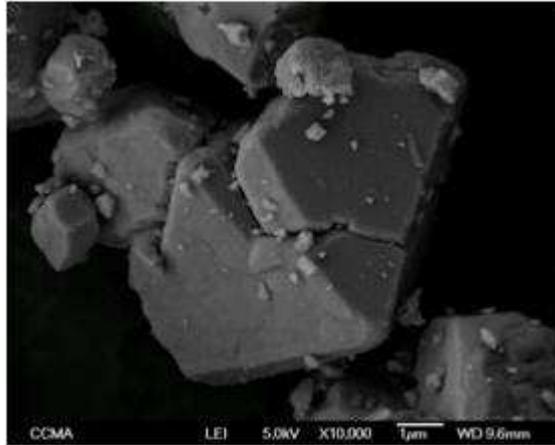


Figure III.4 : Image MEB d'une particule de carbonate de calcium (taille caractéristique $\sim 5\mu\text{m}$)

La fluidification des suspensions consiste à réduire les interactions entre surfaces, il est alors nécessaire d'effectuer une mesure précise de la surface spécifique c'est-à-dire de la surface que développe un gramme de particules. Une évaluation rapide d'après les clichés MEB et la distribution des tailles nous donne une surface spécifique de l'ordre de $\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$. Nous avons réalisé pour une plus grande précision des mesures par adsorption d'azote BET. Le Tableau 1 en donne les résultats. Ces analyses ont été réalisées en Allemagne à Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf à l'institut de ressource en écologie.

| | BET [m^2/g] |
|-------------------------------------|-------------------------------|
| CaCO ₃ , microparticules | 0,874 |
| | 0,894 |
| | 0,897 |

Tableau 1: Analyse BET du CaCO₃ naturel

En moyennant les trois résultats on obtient une surface spécifique égale à $0,888 \text{ m}^2/\text{g}$. C'est cette valeur que nous utiliserons par la suite dès qu'il sera question d'exprimer une conversion de gramme de particules en surface de particules.

Nous avons également mesuré des grandeurs ioniques comme le potentiel zêta et la conductivité de ces suspensions de CaCO₃ micrométrique.

Le potentiel zêta a été mesuré à l'aide d'un appareil de DLS (Dynamic Light Scattering) de la marque Malvern : Nanosizer. On trouve pour le pH d'équilibre du

CaCO₃ dans l'eau une valeur de 8,3 mV. La conductibilité de ces suspensions est de 0,0502 mS/cm.

III.1.2.2 Les nanoparticules

Ce carbonate de calcium est synthétisé au laboratoire en utilisant la carbonatation de la chaux au CO₂. La procédure de synthèse est la suivante :

Dans un réacteur sous agitation nous plongeons cent dix grammes de CaO dans trois litres d'eau de résistivité 18,2 MΩ.cm. La température est maintenue en dessous de 20°C grâce à une circulation d'eau. Une fois la température stabilisée nous injectons du CO₂ grâce à un diffuseur et à un débitmètre à hauteur de 0,72 l/min. La synthèse est terminée lorsque le pH de la suspension est aux alentours de 9. Nous contrôlons la taille et la forme cristallographique des particules grâce à la concentration en chaux initiale, à la température et au débit de CO₂. Les particules de calcites obtenues sont monodisperses, avec des facettes bien visibles et ont une taille moyenne de 100 nanomètres (Figure III.5).

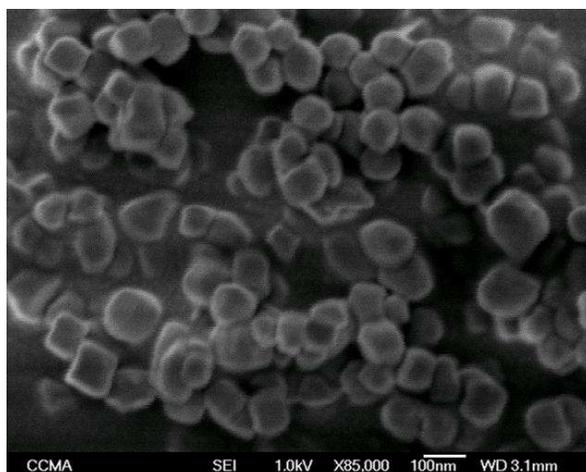


Figure III.5 : Image MEB des particules de carbonate de calcium (100nm)

Une vérification pour s'assurer que la synthèse s'est bien déroulée consiste à effectuer une comparaison des spectres infra rouge, entre les particules de calcites naturelles (OMYA BL200) et les particules provenant de la synthèse : Figure III.6.

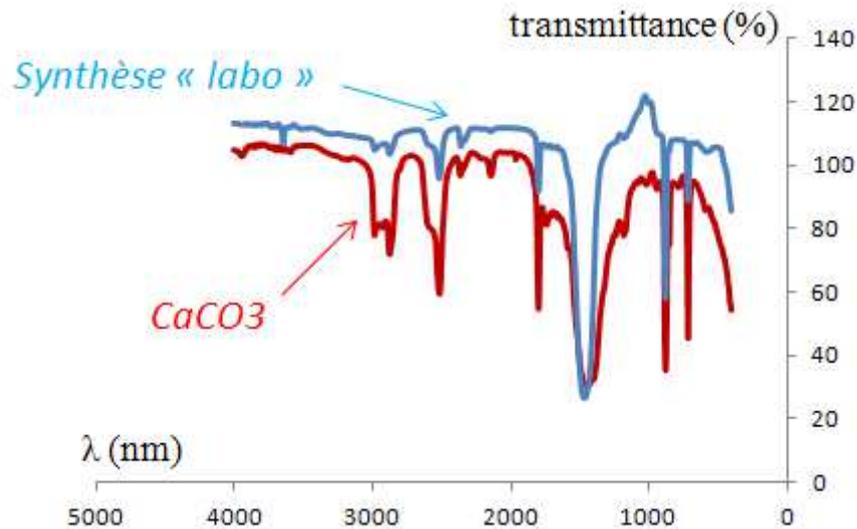


Figure III.6 : Comparaison des spectres IR de la calcite naturelle et des particules synthétisé au laboratoire

Sur la Figure III.6 nous voyons que les spectres IR de la calcite naturelle et de la calcite de synthèse sont parfaitement concordants. Nous avons donc des particules pures de calcite, absentes des contaminations occasionnées par les opérations de broyage. La mesure du pH est également une information de contrôle, il est de 9 (pH d'équilibre de la calcite).

Comme sur les microparticules, des mesures de surfaces spécifiques par BET ont été réalisées sur ces particules. Les résultats sur 3 échantillons sont rassemblés dans le Tableau 2, ces particules ont une surface spécifique en moyenne de 21 m²/g.

| | BET [m ² /g] |
|------------------------------------|-------------------------|
| CaCO ₃ , nanoparticules | 21,1 |
| | 21,2 |
| | 21,2 |

Tableau 2: Mesure de la surface spécifique par BET des particules nanométriques

Le potentiel ζ ainsi que la conductivité de ces particules viennent conclure ce paragraphe : $\zeta = 26,63$ mV et $\sigma = 0,0425$ mS/cm.

III.2 Les molécules fluidifiantes

Les superplastifiants ou fluidifiants étudiés sont de deux types. Un premier type de polymères greffés ayant une structure dite de peigne, où il a été possible d'avoir différentes longueurs de greffons et différents taux de greffage : ce sont les PCP. Et un autre type de molécules, plus petite, linéaire qui se termine par une double fonction d'ancrage.

III.2.1 Les PCP

Ce sont des polyméthacrylates greffés par des chaînes polyoxyéthylènes (POE) : Figure III.7. Nous disposons de molécules ayant des longueurs de chaîne POE différentes allant de 17 à 114 motifs.

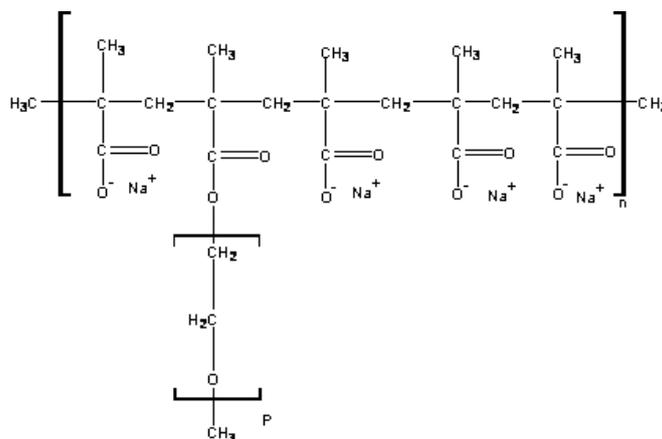
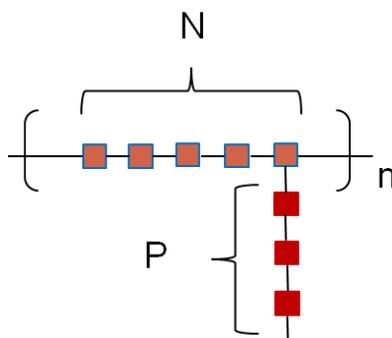


Figure III.7 : Polyméthacrylate de sodium greffé avec des chaînes polyoxyéthylène

Le taux de greffage ainsi que la longueur du squelette méthacrylate ne sont pas les mêmes pour l'ensemble des molécules. On peut caractériser la structure de la molécule par une succession de n segments formé de $N-1$ fonctions carboxylates et d'une chaîne POE constitué de P motifs. Le Tableau 3 représente la structure des différentes molécules ainsi que leurs poids moléculaires.



| Fluidifiant n,N,P | M_w (g/mol) | M_w squ (g/mol) | M_w chaine (g/mol) | M_w segm (g/mol) |
|-----------------------------|---------------|-------------------|----------------------|--------------------|
| PCP17 $_{30,2,5,17}$ | 30855 | 7965 | 22890 | 2400,1 |
| PCP25 $_{30,2,5,25}$ | 41415 | 7965 | 33450 | 3350,5 |
| PCP45 $_{10,5,45}$ | 23350 | 5310 | 18040 | 2335 |
| PCP114 $_{10,5,114}$ | 53710 | 5310 | 48400 | 5371 |

Tableau 3: Caractéristiques des molécules fluidifiantes

Les caractéristiques structurelles des molécules sont données par la société Chryso qui nous fournit les fluidifiants, les masses molaires sont calculées d'après les masses molaires de chaque élément.

Dans le Tableau 3, M_w squ, M_w chaine, M_w segm correspondent respectivement à la masse molaire de l'ensemble du squelette méthacrylate constituant la molécule, à la masse molaire de l'ensemble de la chaîne POE de la molécule et à la masse molaire d'un segment de la molécule ayant quatre fonctions carboxyliques et une chaîne POE. M_w est la masse molaire de la molécule.

Le potentiel ζ mesuré pour le PCP45 à un pH de 6,96 donne une valeur de -15,6 mV et la conductibilité de ces solutions est égale à 2,26 mS / cm.

III.2.2 L'OPTIMA 100

Le schéma de la molécule d'OPTIMA100 est présenté sur la Figure III.8.

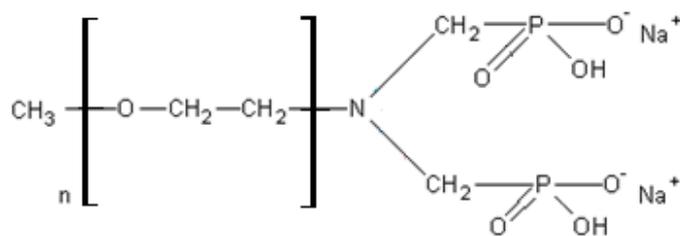


Figure III.8 : OPTIMA100, phosphonates greffés sur une chaîne polyoxyéthylène

C'est une molécule plus petite que les PCP. Elle est formée de deux fonctions d'ancrage phosphonates et d'une chaîne polyoxyéthylène de 44 motifs. Sa masse moléculaire est de $M_w = 2200$ g/mol qu'on prend comme étant également la masse molaire d'un segment (une chaîne POE et deux ou quatre charges sur les 2 groupements phosphonate selon le pH du milieu environnant).

Le potentiel ζ mesuré pour l'OPTIMA100 (à un pH de 9,00) vaut -9,50 mV. La conductibilité de ces solutions est de 2,21 mS/cm.

De même que les PCP leur charge est négative ce qui va donner lieu à une énergie d'interaction électrostatique entre les particules de carbonate de calcium (chargées positivement) et les fluidifiants.

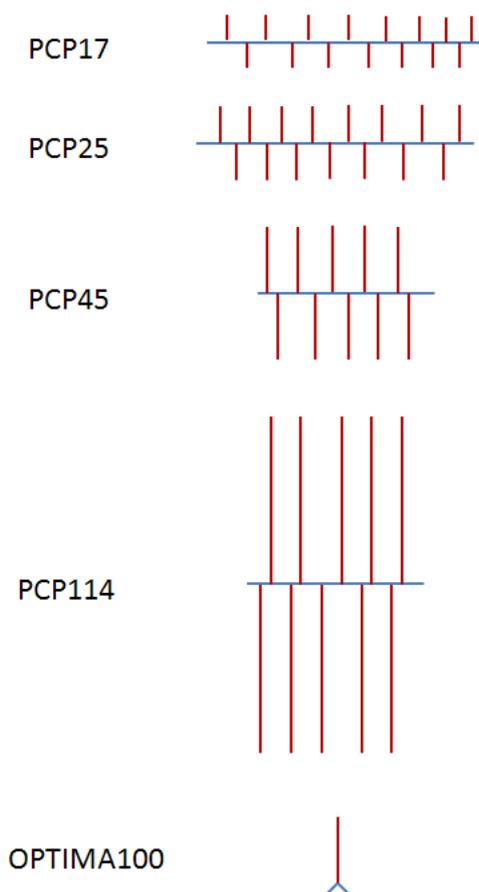
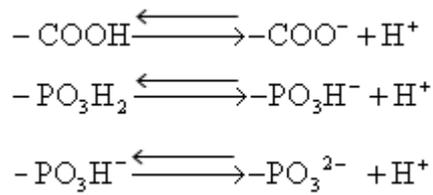


Figure III.9 : Dimensions relative des différentes molécules fluidifiantes

La Figure III.9 montre les dimensions respectives des différents PCP et de l'OPTIMA100 en tenant compte des facteurs structuraux : n, N et P. Bien que les molécules soient en réalité flexible et adoptent des conformations différentes, cette vue donne cependant un ordre d'idée des rapports de taille des différentes molécules étudiées et surtout du rapport de la partie POE sur la partie méthacrylate.

III.3 Degré d'ionisation des fluidifiants

Les propriétés physico-chimiques des polyélectrolytes, tels que les PCP ou l'OPTIMA100 sont déterminées en grande partie par l'ionisation des groupes de surface selon l'équilibre classique :



La charge due à l'ionisation des groupes amphotères de surface, peut être mesurée par titrage potentiométrique. Le caractère acido-basique des différents groupes est déterminé par l'énergie d'interaction entre un proton et le site considéré. Le dosage potentiométrique nous permet d'avoir des informations sur les énergies d'interactions des fonctions acides avec leurs contre ions et sur le nombre réel de fonctions acide (COO^- pour les PCP ; PO_3H^- et PO_3^{2-} pour l'OPTIMA100) par gramme de fluidifiant.

La procédure est la suivante : nous utilisons une résine protonée qui permet de remplacer chaque contre ion Na^+ de la molécule du fluidifiant par un proton H^+ : on passe alors d'un pH ~ 6 à un pH $\sim 3,5$. Ensuite les protons H^+ sont remplacés par des ions sodium en ajoutant une solution de NaOH à 0,1 M.

En relevant à chaque ajout de NaOH le pH, nous construisons la courbe de dosage potentiométrique des solutions. La concentration initiale en fluidifiant est de 0,75% wt.

Le degré d'ionisation est défini comme le rapport entre le nombre de fonctions neutralisées et le nombre de fonctions totales :

$$\alpha_{PCP} = \frac{[\text{COO}^-]}{\text{COOH} + [\text{COO}^-]}$$

$$\alpha_{OPT100} = \frac{[\text{PO}_3^{2-}]}{\text{PO}_3\text{H}_2 + [\text{PO}_3^{2-}]}$$

Pour l'Optima100 on a aussi la constante de dissociation de PO_3H_2 en PO_3H^- . La Figure III.10 représente le degré d'ionisation des molécules des différents PCP (25 ; 45 et 114) en fonction du pH.

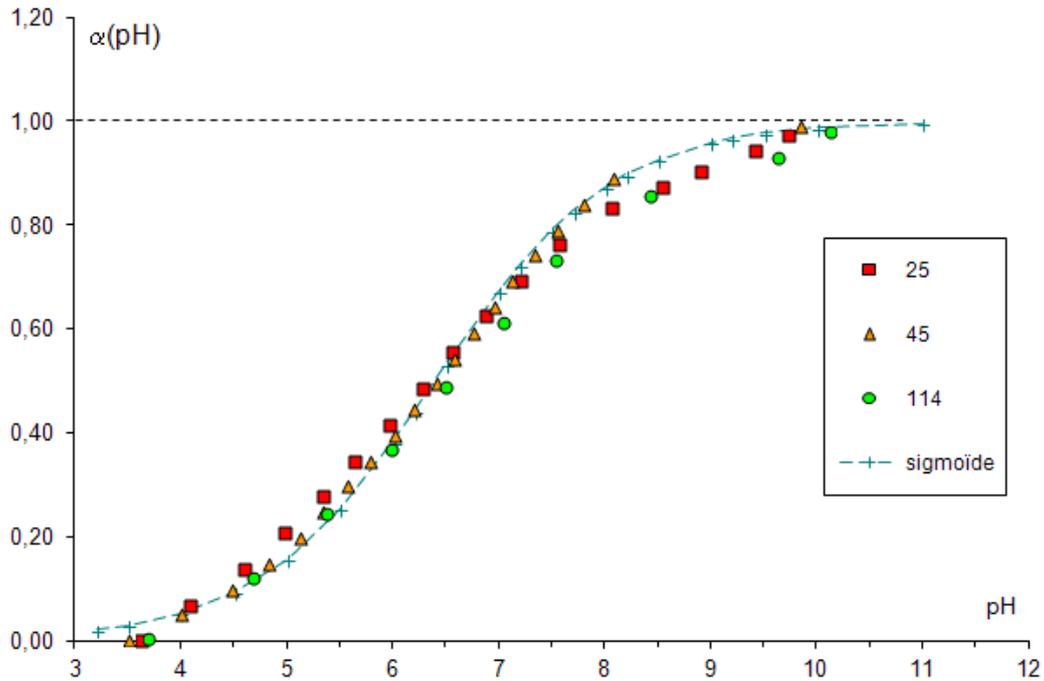


Figure III.10 : Degré d'ionisation des différents PCP

On remarque que la résine a descendu le pH des solutions à un pH inférieur à 4, indiquant que la protonation a été effective. Sur cette figure on remarque que les PCP 25, 45 et 114 sont complètement dissociés c.à.d. chargés pour des pH supérieur à 9. Ces courbes sont bien modélisées par une sigmoïde. On note également que la longueur de la chaîne POE n'a pas d'influence sur l'ionisation du squelette méthacrylate car toutes les courbes s'alignent sur une sigmoïde maitresse qui a pour équation :

$$\alpha(pH) = 1,027 - \frac{1,0364}{1 + e^{\left(\frac{pH-6,41}{0,95}\right)}}$$

On peut schématiser l'ionisation des PCP en fonction du pH sur un axe coupé en trois parties : Figure III.11.

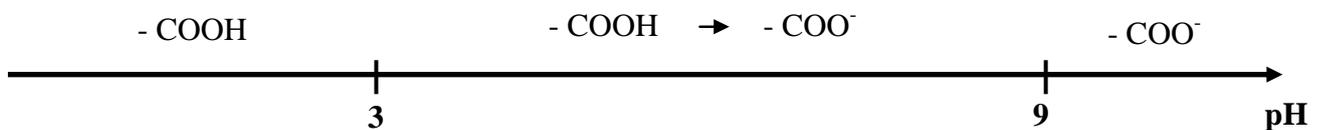


Figure III.11 : Diagramme d'ionisation du PCP

Pour un pH inférieur à 3 toutes les fonctions carboxylates sont protonées et le PCP est considéré comme ayant une charge neutre. Entre un pH de 3 et 9 une partie des carboxylates est ionisée c'est-à-dire qu'il y a échange de l'hydrogène par un sodium, le PCP se charge progressivement. A partir d'un pH de 9 il est considéré comme totalement chargé ; toutes les fonctions carboxylates ont comme contre ion un sodium.

En ce qui concerne l'OPTIMA100, la Figure III.12 représente l'ionisation de cette molécule en fonction du pH.

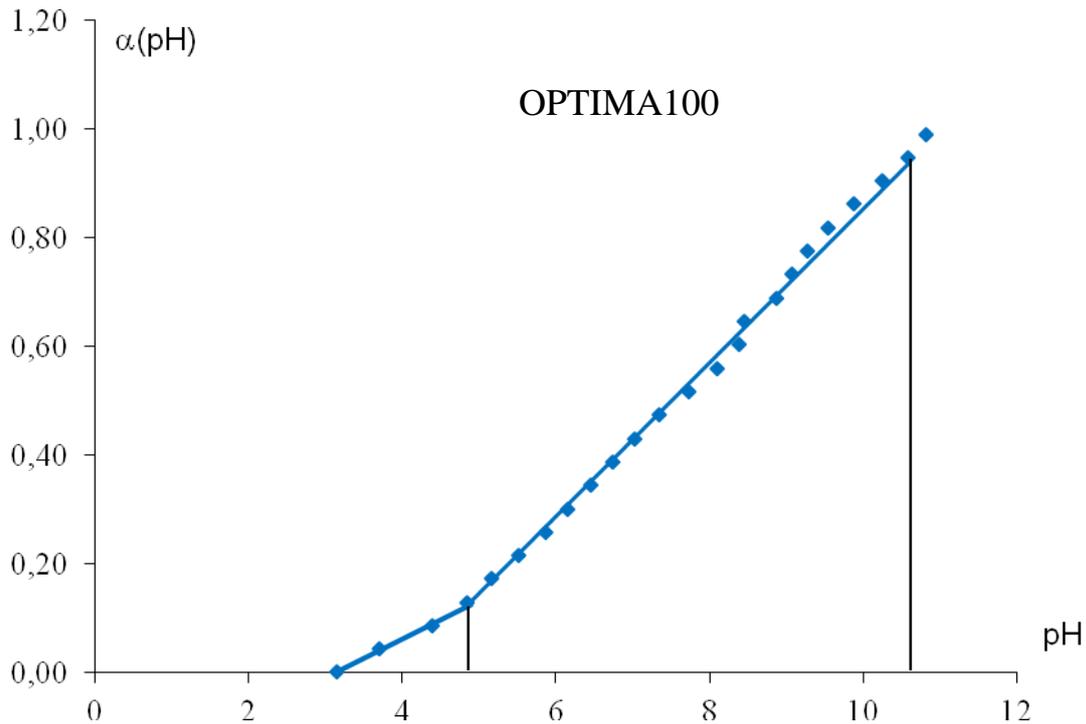


Figure III.12: Degré d'ionisation de l'OPTIMA100

Nous observons deux domaines avant l'ionisation totale. Dans le domaine de pH proche de celui des suspensions de CaCO_3 : pH compris entre 5 et 10,5 ; l'ionisation en fonction du pH peut être modélisé par :

$$\alpha(pH) = 0,148pH - 0,54$$

Dans le cas de l'OPTIMA100 et de ses fonctions phosphonates on peut faire comme avec le PCP et représenter l'ionisation sur un axe mais cette fois coupé en quatre parties Figure III.13.

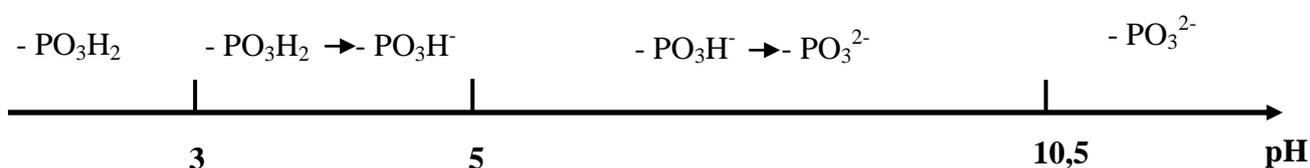


Figure III.13: Diagramme d'ionisation de l'OPTIMA100

L'ionisation des fonctions phosphonates est très dépendante du pH. En dessous de pH = 3 (très acide) le phosphonate se présente sous la forme $-PO_3H_2$ avec aucune charge. Dans la plage de pH [3 ; 5] on se trouve dans la zone de coexistence des formes $-PO_3H_2$ et $-PO_3H^-$. La plage suivante de pH comprise entre 5 et 10,5 définit une partie où l'ionisation est partagée entre $-PO_3H^-$ et $-PO_3^{2-}$. L'ionisation maximale est atteinte à un pH supérieur à 10,5 où le phosphonate est exclusivement sous forme $-PO_3^{2-}$.

III.4 Les pK des fluidifiants

Une autre façon de caractériser l'ionisation consiste à la relier au pK de la réaction d'ionisation. On peut associer cette grandeur à la réactivité chimique des molécules. Un pK_a faible correspond à une plus grande dissociation et donc à une meilleure faculté d'adsorption.

On peut écrire la variation d'enthalpie libre associée à l'ionisation d'un groupe de surface comme la somme d'une interaction électrostatique pure proton-site (noté ΔG_{el}) et d'un terme englobant à la fois les interactions non électrostatiques et les interactions électrostatiques de type ions-ions. Ce terme appelé interaction chimique sera noté ΔG_{ch} . Soit : $\Delta G = \Delta G_{el} + \Delta G_{ch}$ (1)

La constante de dissociation des groupes fonctionnels de surface est liée à la concentration en protons par la relation classique $pK = -\log ([COO^-][H^+]/[COOH])$ soit :

$$pK = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

où α est le degré d'ionisation des groupes de surface. Par ailleurs on a :

$$K = e^{-\Delta G / kT} \quad \text{soit} \quad pK = 0,434 \frac{\Delta G_{el} + \Delta G_{ch}}{kT}$$

Si on considère que ΔG_{el} est purement électrostatique on aura :

$$pK = pK_0 + 0,434 \frac{e\psi}{k_B T} = pK_0 + \Lambda \alpha$$

pK_0 est le pK intrinsèque, $\psi(\alpha)$ est le potentiel électrique moyen d'une chaîne de polyélectrolyte de degré d'ionisation, α et e la charge électrique élémentaire, En première approximation ψ peut être assimilé au potentiel zêta.

On rappelle que cette expression est développée dans le cadre du modèle linéaire de Poisson-Boltzmann, le pH d'une solution aqueuse de polyélectrolyte [Kotin et Nagasawa., 2004].

Dans cette relation, Λ , est proportionnel à l'énergie libre d'interaction électrostatique entre groupes méthacryliques voisins.

III.4.1 Les PCP

On détermine le pK des molécules en traçant la courbe $pH - \log(\alpha/(1-\alpha))$ en fonction de α .

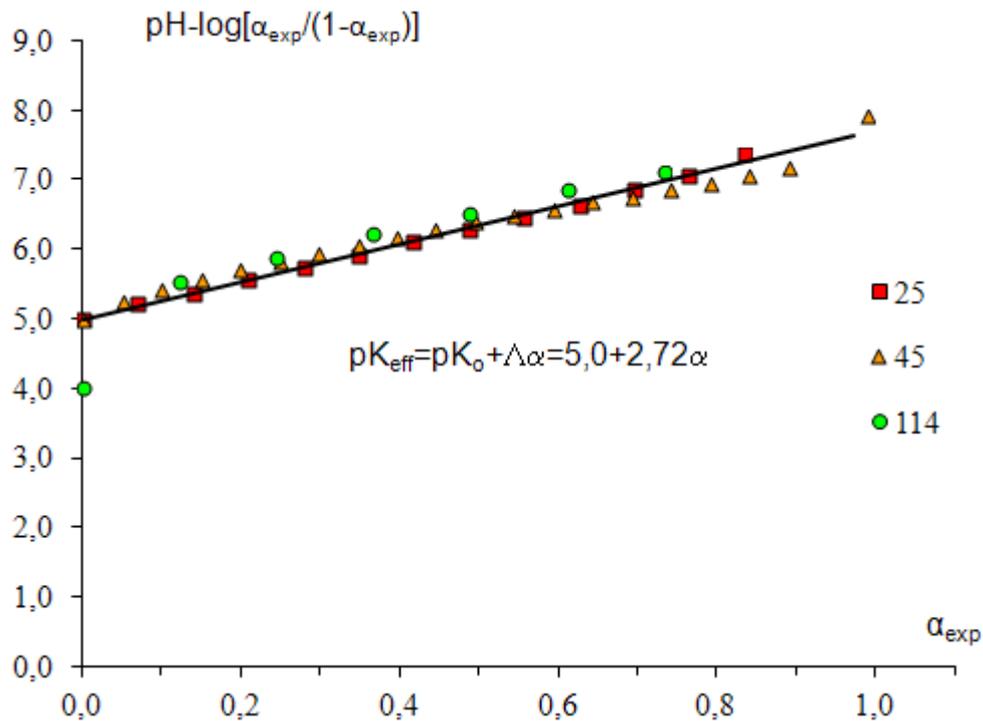


Figure III.14: pK_{eff} des différents PCP

La Figure III.14 présente le pK des différents PCP, les courbes se distribuent suivant une droite maîtresse de valeur à l'origine $\text{pK}_0 = 5$ et de pente $\Lambda = 2,72$.

Ceci montre que la différence de longueur de chaîne et de densité de greffage n'a pas d'effet sur la constante d'ionisation des groupes acides du squelette (COO^-).

La pente très élevée montre un effet important du potentiel électrique de la macromolécule sur l'ionisation des groupes.

Au sein des suspensions de carbonate de calcium ($\text{pH} \sim 9,2$), le pK_{eff} des molécules fluidifiantes est élevé $\sim 7,5$; une façon de diminuer ce pK (afin d'augmenter la réactivité avec les particules) est de diminuer le potentiel électrique du squelette en jouant sur le contre ion.

III.4.2 L'OPTIMA100

La Figure III.15 permet de déterminer le pK de l'OPTIMA100.

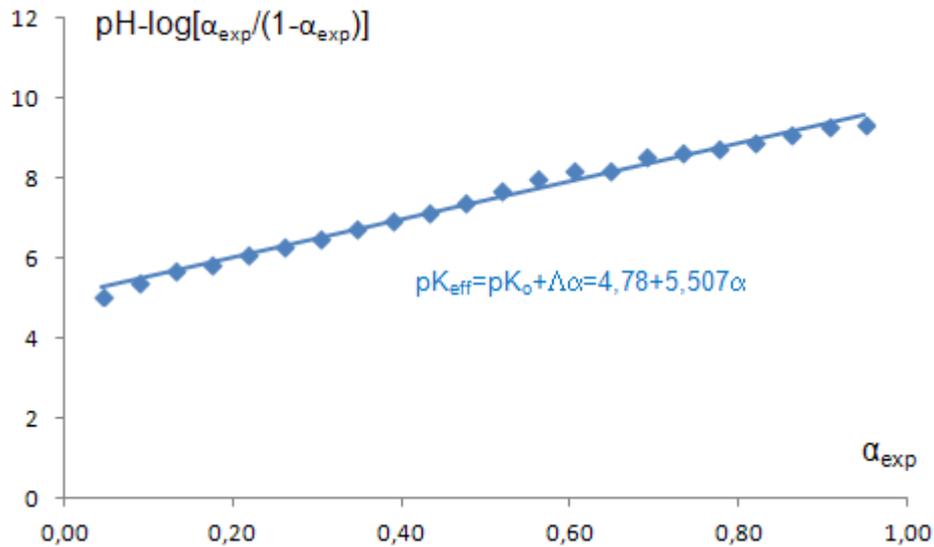


Figure III.15 : pK_{eff} de l'OPTIMA100

Dans la gamme de pH du carbonate de calcium et du ciment le pK_0 est égal à 4,78 et le Δ à 5,51. Ces valeurs sont sensiblement identiques à celles des PCP, ces deux types de molécules (PCP et OPTIMA100) sont donc aussi réactives.

III.5 Complexation des fluidifiants par les ions

Dans cette partie nous montrons la faculté qu'ont deux types d'ions, les divalents positifs : Ca^{2+} et les monovalents négatifs : OH^- et HCO_3^- présents dans la suspension de $CaCO_3$ à faire précipiter les molécules fluidifiantes. La présence de ces ions influence soit la partie POE des molécules soit la partie qui permet l'adsorption sur les particules. Quoiqu'il en soit ils modifient l'affinité des molécules pour le solvant.

III.5.1 Interactions des ions OH^- et HCO_3^- avec les fluidifiants

[Bailey et Callard., 1959] ont montré que les ions OH^- ainsi que les HCO_3^- rendaient les groupes oxyéthylène (OE) insolubles à température ambiante. Nous allons dans cette partie visualiser et quantifier cette complexation des POE par les OH^- et les HCO_3^- .

Afin de quantifier le nombre de moles d'ions nécessaire à la précipitation des OE. Nous utilisons un turbidimètre : la phototrode de chez Malvern qui mesure l'intensité en rétrodiffusion en fonction de l'intensité initiale émise par une lampe. La turbidité est donnée par la formule :

$$T = \frac{1}{c} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

Avec c , la concentration de la solution (en g/L), I_0 / I le rapport de l'intensité lumineuse initiale sur l'intensité rétrodiffusée.

Nous préparons 7 tubes de 20 ml d'une solution de fluidifiant de concentration connue. Dans chacun des tubes nous ajoutons des ions par ajout d'une solution de NaOH ou d'une solution de Na_2CO_3 . Afin d'avoir la même concentration de fluidifiant sur la série, les tubes ayant reçu moins de solution ionique reçoivent de l'eau. Pour chaque tube on mesure la turbidité et le pH. Nous réalisons cette expérience pour deux concentrations initiales de fluidifiant : 5 g/L et 40 g/L.

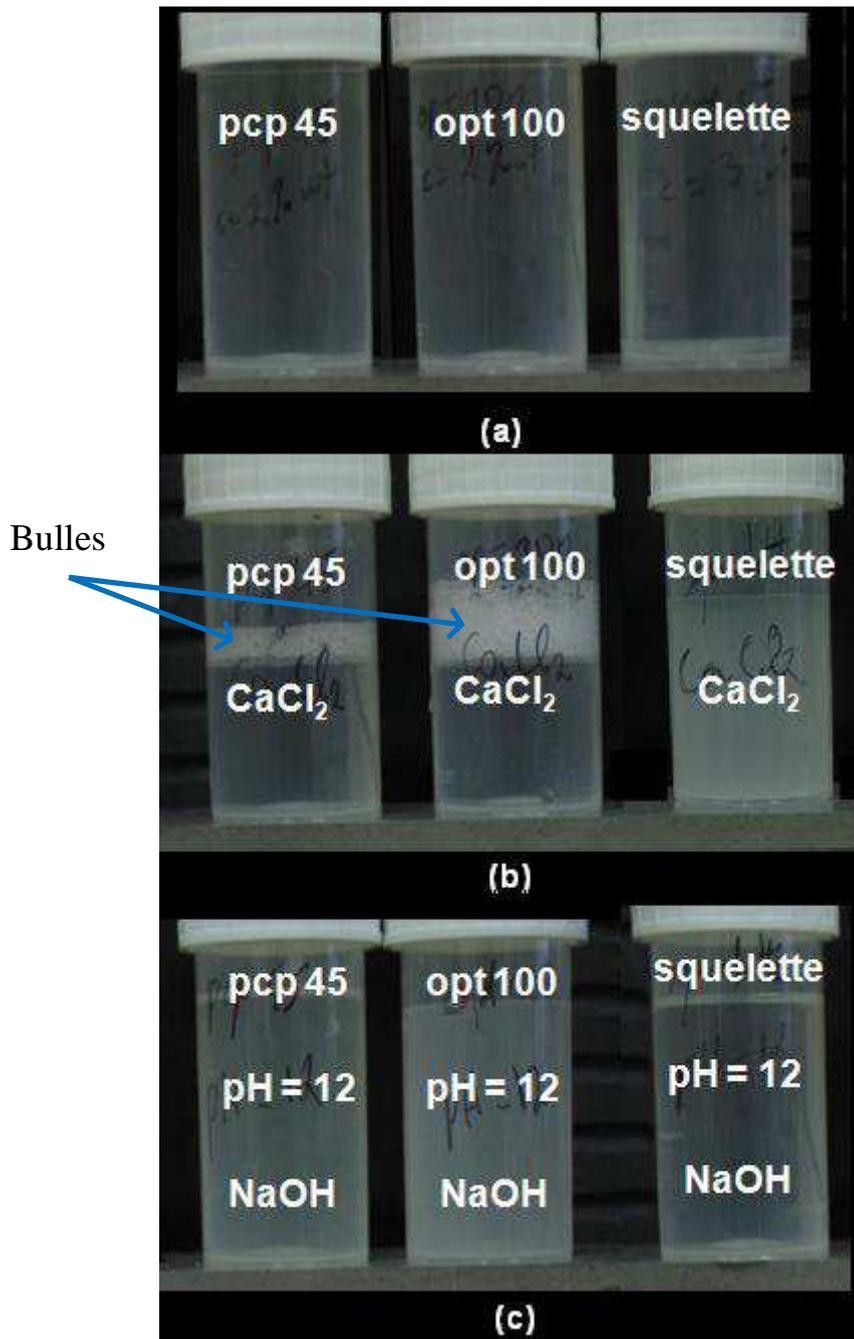


Figure III.16 : Précipitation des molécules par les ions. (a) : sans ion ; (b) : en présence de Ca^{2+} ; (c) : en présence de OH^-

La Figure III.16 montre trois séries de tubes, (a), (b) et (c). La série (a) montre une solution de PCP45, une solution d'OPTIMA100 et une solution du méthacrylate constituant le PCP en absence d'ions : les solutions sont transparentes. La série (b) montre cette même série de tubes mais en y ajoutant dans chacun des ions calcium et chlorure : on observe alors une précipitation (voile blanc) du méthacrylate (squelette) mais aucune précipitation dans les deux autres tubes. Finalement la série (c) montre

qu'un pH élevé rend les solutions de PCP et d'OPTIMA100 turbide alors que la solution de méthacrylate elle, reste claire. Nous voyons ainsi que le PCP et l'OPTIMA100 ne précipitent pas en présence des ions calcium alors que le squelette oui, sans doute par l'effet du pontage des COO^- appartenant à différentes molécules. A l'inverse le squelette n'est pas sensible aux OH^- alors que le PCP et l'OPTIMA100 eux le sont. Cette différence s'explique par la présente de groupements OE qui limitent les possibilités de pontage entre molécules par un calcium, mais qui sont sensibles aux ions de charges négatives comme les OH^- ou les HCO_3^- .

Nous allons maintenant quantifier l'influence des ions OH^- et HCO_3^- sur la précipitation du PCP45 et de l'OPTIMA100. La complexation des ions calcium, qui ne se traduit pas par une précipitation, sera étudiée grâce à d'autres méthodes, présentées dans la partie II.5.2.

III.5.1.1.1 Le PCP45

La Figure III.17 présente la turbidité en fonction du rapport $[\text{OH}^-] / [\text{OE}]$ de solutions de PCP45 en présence d'ajouts de NaOH pour deux concentrations de molécules différentes.

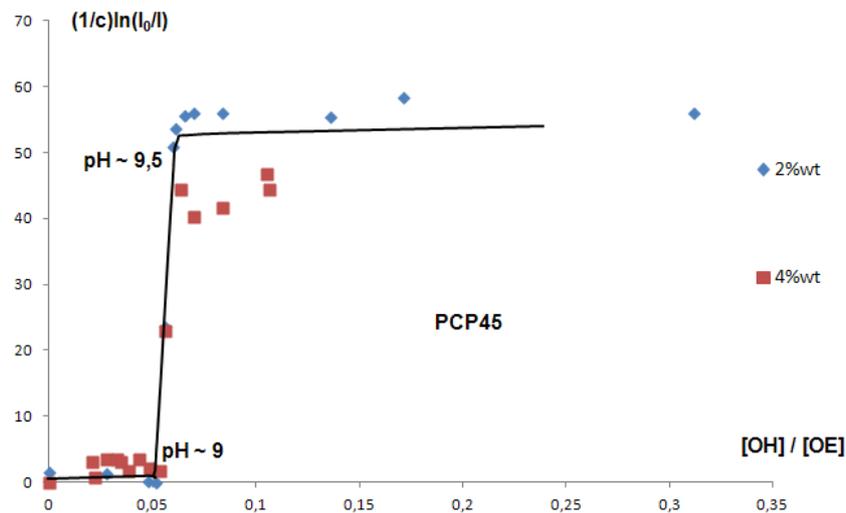


Figure III.17: Turbidité d'une solution de PCP45 en fonction du rapport $[\text{OH}^-] / [\text{OE}]$ pour deux concentrations de PCP45

Sur cette figure on observe un comportement en créneaux, le changement de turbidité est brutal pour un pH proche de 9 ; 9,5 qui se trouve être un pH relativement bas

comparativement au pH d'équilibre d'un ciment. A ce pH, le rapport pour lequel le polymère devient insoluble est de $[OH^-] / [OE] \sim 0,06$ soit de 6 moles de $[OH^-]$ pour 100 moles de $[OE]$.

Le deuxième ion présent dans les suspensions de $CaCO_3$ susceptible de faire précipiter les POE est l'ion carbonate. Nous réalisons la même expérience mais en utilisant une solution de Na_2CO_3 , Figure III.18.

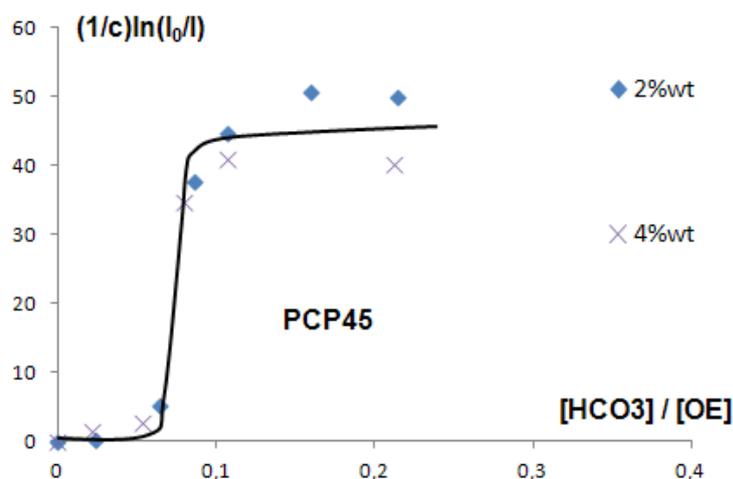


Figure III.18: Turbidité d'un PCP45 en fonction du rapport $[HCO_3^-] / [OE]$ pour deux concentrations de PCP

Sur la Figure III.18 on observe le même comportement brutal de variation de turbidité que sur la figure précédente montrant une précipitation par les ions HCO_3^- . Cependant, le pH d'une solution de Na_2CO_3 est de 10,3 ; il y a alors en plus des ions HCO_3^- , une grande quantité d'ions OH^- .

Au premier abord, il n'est pas évident de différencier la précipitation par les OH^- de celle causée par les carbonates, cependant nous pouvons déterminer la quantité d' OH^- à partir du pH mesuré et comparer au résultat obtenu précédemment. Nous obtenons, à partir des constantes d'équilibre, un rapport $OH^-/OE = 0,03$ soit deux fois moins que ce qui est nécessaire à la précipitation des OE par les OH^- . Les ions HCO_3^- sont donc bien responsables de la précipitation observée sur la Figure III.18. Le rapport auquel se passe la précipitation est de : $[HCO_3^-] / [OE] \sim 0,08$.

La concentration en HCO_3^- est typiquement de 10^{-3} mol/L au sein des suspensions de $CaCO_3$.

A partir de ces résultats on peut évaluer s'il va y avoir précipitation des molécules au sein des suspensions de CaCO_3 .

La concentration en OE va fortement dépendre de la fraction volumique à laquelle nous faisons nos expériences (puisque la masse d'adjuvant est une fraction de la masse de particules). Plus la fraction volumique sera élevée plus la concentration en OE (en g/L) sera importante.

Typiquement pour une suspension de fraction volumique égale à 0,52 et un dosage en adjuvant de 0,06%wt on a une concentration de OE $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ mol/L soit un rapport $[\text{OH}^-] / [\text{OE}] = 0,005$ et $[\text{HCO}_3^-] / [\text{OE}] = 0,5$.

Le rapport avec les $[\text{OH}^-]$ est dix fois plus faible que celui nécessaire à la précipitation des OE par les OH^- , par contre le rapport avec les $[\text{HCO}_3^-]$ est quant à lui seize fois supérieur. Il y a alors toutes les chances pour que le POE soit précipité à cause des ions HCO_3^- au sein des suspensions de CaCO_3 .

III.5.1.1.2 L'OPTIMA100

Concernant l'OPTIMA100, il présente en tous points les mêmes courbes de turbidité que le PCP45 ce qui n'est pas étonnant car la partie qui est influencée par les ions (le POE de la molécule) est semblable à celle du PCP45. La Figure III.19 présente la courbe de turbidité en présence d'ions OH^- et la Figure III.20 la courbe de turbidité en présence d'ions HCO_3^- .

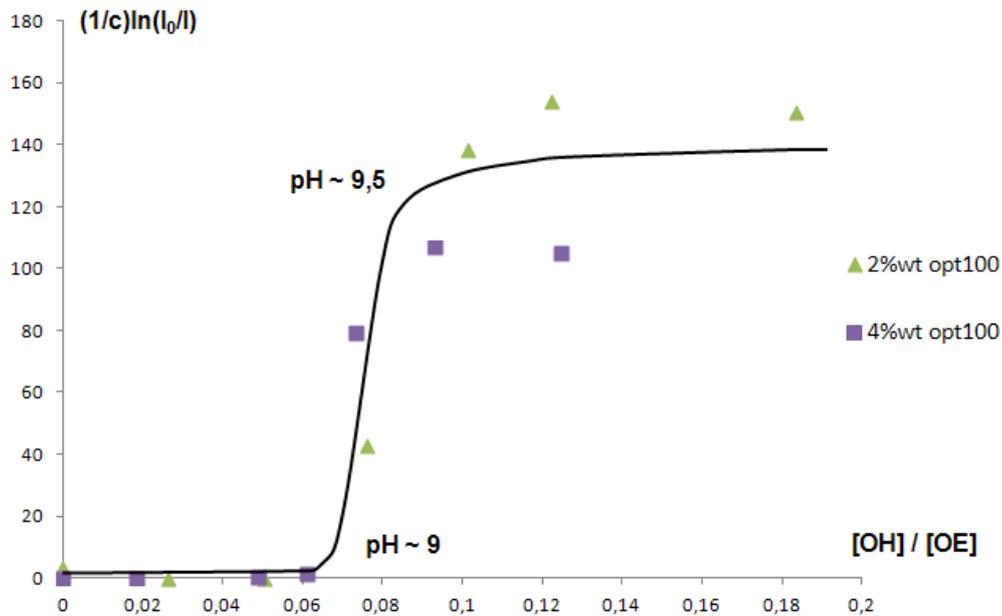


Figure III.19 : Turbidité de l'OPTIMA100 en fonction du rapport $[OH] / [OE]$ pour deux concentrations

On voit sur la Figure III.19 que la précipitation s'effectue, comme pour le PCP45, pour un pH compris entre 9 et 9,5. Le rapport $[OH] / [OE] = 0,7$ est légèrement supérieur à celui du PCP45 mais du même ordre de grandeur. La même chose est observée avec HCO_3^- sur la Figure III.20, le rapport critique de précipitation est celle fois de $[HCO_3] / [OE] \sim 0,08$.

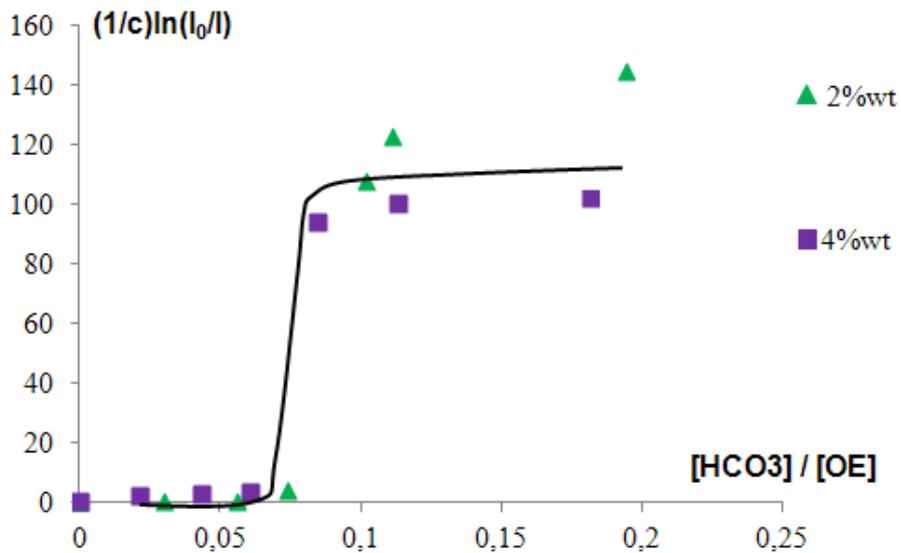


Figure III.20 : Turbidité de l'OPTIMA100 en fonction du rapport $[HCO_3] / [OE]$ pour deux concentrations

Sur l'OPTIMA100 on obtient le même résultat que sur le PCP45 : ce sont majoritairement les ions carbonates, au sein des suspensions de CaCO_3 , qui sont responsable de la précipitation.

L'explication de cette précipitation par les anions mono ou divalents s'explique par des interactions dipolaires.

Le potentiel dipolaire entre un anion et le groupement oxyéthylène du POE s'exprime comme :

$$U(r) = -\frac{ze^2}{4\pi\epsilon_0^2} \frac{\mu^2}{6k_B T} \frac{1}{r^4}$$

Avec, μ : le moment dipolaire de OE, z : le nombre de charges de l'anion, e : la charge élémentaire, ϵ_0 : la permittivité du vide et r : la distance entre les centres du groupement oxyéthylène et l'anion.

De la même façon on définit le potentiel dipolaire entre le groupement oxyéthylène et une molécule d'eau de la façon suivante :

$$U(r) = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{4\pi\epsilon_0^2} \frac{1}{3k_B T} \frac{1}{r^6}$$

D'après les équations précédentes et en prenant les moments dipolaires de l'eau et du POE égaux respectivement à 1,85 et 1,04 Debye. On peut déterminer les interactions dipolaires entre les différents anions et la chaîne POE (Tableau 4).

| anions | Z | ionic radius nm | r (m) | U/kT |
|-------------------------------------|--------|--------------------|----------|------|
| F ⁻ | 1 | 0,124 | 4,68E-10 | 5,12 |
| Cl ⁻ | 1 | 0,181 | 5,82E-10 | 2,14 |
| NO ₃ ⁻ | 1 | 0,177 | 5,74E-10 | 2,26 |
| ClO ₄ ⁻ | 1 | 0,241 | 7,02E-10 | 1,01 |
| H ₂ PO ₄ | 1 | 0,238 | 6,96E-10 | 1,05 |
| SO ₄ ²⁻ | 2 | 0,242 | 7,04E-10 | 4,00 |
| OH ⁻ | 1 | 0,132 | 4,84E-10 | 4,47 |
| Br ⁻ | 1 | 0,196 | 6,12E-10 | 1,75 |
| I ⁻ | 1 | 0,22 | 6,60E-10 | 1,29 |
| CO ₃ ²⁻ | 2 | 0,178 | 5,76E-10 | 8,92 |
| HCO ₃ ⁻ | 1 | 0,177 | 5,74E-10 | 2,26 |
| | | | | |
| H ₂ O - OE | calcul | 0,072 | 2,64E-10 | 2,15 |
| H ₂ O - OE | mesure | | | 5,25 |
| H ₂ O - H ₂ O | 0 | 0,139 | 2,78E-10 | 4,99 |

Tableau 4: Valeurs des interactions dipolaires anions / OE

L'énergie d'hydratation de l'oxyéthylène a été estimée à 5,25 kT par motif OE [Grant et al., 2002] ce qui est du même ordre de grandeur que l'énergie calculée à l'aide de l'approximation dipolaire (2.15 kT) .

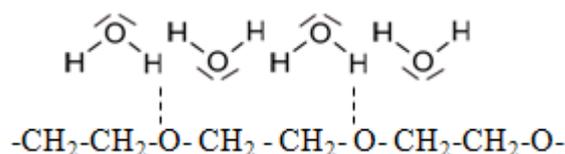


Figure III.21 : « Gaine » d'eau autour des POE

Cependant cette énergie d'hydratation de l'oxyéthylène est apportée par une « gaine » de molécules d'eau entourant l'OE, Figure III.21 [Goutev et al., 1997].

Cette « gaine » peut être détruite petit à petit par le remplacement partiel des molécules d'eau par les ions dont l'énergie de liaison est supérieure à 2 kT (énergie H₂O / OE) ; ce qui est le cas des OH⁻, CO₃²⁻ et HCO₃⁻ (voir Tableau 4), les plus nombreux à pH 9 étant les HCO₃⁻. Cette déstructuration de la gaine d'eau va alors rendre le POE hydrophobe et donc le faire précipiter. Dans notre système constitué de particules de CaCO₃ on voit donc que les OH et les HCO₃ sont des complexants forts des molécules

étudiées et peuvent donc fortement influencer sur l'efficacité de ces molécules en tant que fluidifiant.

III.5.2 Interactions des ions Ca^{2+} avec les fluidifiants

Les ions calciums sont aussi de forts complexants des fluidifiants. La caractérisation de cette complexation est alors un point important pour comprendre le mécanisme d'adsorption et également pour comparer l'efficacité de différentes molécules (PCP ; OPTIMA100).

Comme nous venons de le voir il est possible d'utiliser la turbidité pour quantifier la complexation d'un ion sur une molécule. Cependant il faut pour cela qu'il y est précipitation [Boisvert et al, 2001]. D'après la Figure III.16, il n'y a pas de précipitation des fluidifiants par les ions calcium. Dans ce cas, il faut utiliser des appareillages plus spécifiques comme des électrodes sensibles à l'ion que l'on veut mesurer ou encore mesurer le dégagement de chaleur lors de la réaction chimique de complexation.

[Neuville., 2007] a mesuré le rapport $\text{Ca}^{2+}/\text{COO}^-$ de différents PCP ainsi que les constantes associées grâce à une électrode spécifique au calcium.

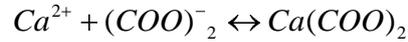
Nous avons également utilisé une électrode spécifique de calcium pour ces mesures ainsi qu'un calorimètre. Le calorimètre utilisé est un Isothermal Titration Calorimetry (nanoITC de chez TA) qui permet de déterminer l'enthalpie de réaction lors du mélange de deux réactifs.

III.5.3 L'électrode de calcium

Le dosage s'effectue sur un grand volume de chlorure de calcium dans lequel nous mesurons grâce à une électrode combinée (Metler perfectION combination DX series half-cells) la concentration de calcium en solution. Le fluidifiant est rajouté en petite quantité et on mesure à chaque instant le calcium libre. La différence entre le calcium total initial et celui mesuré après injection correspond au calcium complexé. On remonte ainsi aux valeurs des constantes de complexation $\text{Ca} - \text{COO}$ et $\text{Ca} - \text{PO}_3$.

III.5.3.1 Mesure du K_{Ca} du PCP45

On détermine le pK du calcium des solutions de PCP45 à l'aide d'une solution de $CaCl_2$. La constante de complexation est donnée par :



$$K_{Ca} = \frac{Ca [(COO)^{-}_2]}{Ca(COO)_2}$$

Avec $[(COO)^{-}_2] = \frac{nc_{pcp}}{2} - Ca(COO)_2$

$[(COO)^{-}_2]$: correspond à la concentration de 2 sites ionisés côte à côte et $Ca(COO)_2$ au nombre de sites complexés par les ions calcium.

On prend la concentration de deux sites ionisés côte à côte car ils sont liés sur la molécule de PCP. Si les COO^- avaient été libre de se mouvoir librement on aurait pris la concentration d'un seul site multiplié par cette même concentration.

On obtient alors pour la constante de complexation :

$$K_{Ca} = \frac{Ca \left(\frac{nc_f}{2} - [Ca(COO)_2] \right)}{Ca(COO)_2}$$

Avec, $[Ca]$: concentration en calcium libre (mol/L), n : nombre de COO^- par molécules (par exemple 40 pour les PCP45 et 114), C_f : la concentration en PCP (mol/L).

La Figure III.22 donne l'évolution du pK_{Ca} du PCP en fonction de la concentration en fluidifiant.

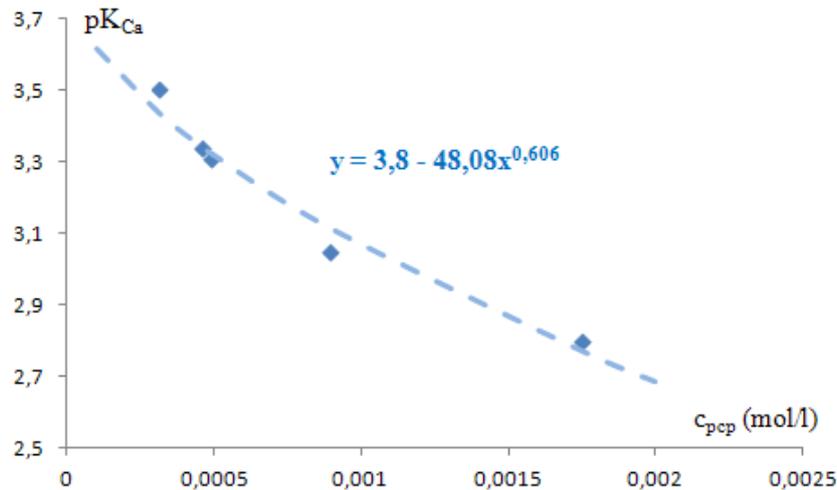


Figure III.22 : pK du calcium du PCP45 en fonction de la concentration en PCP

On remarque d'après cette courbe que cette constante varie fortement avec la concentration en PCP. L'évolution de pK_{Ca} avec la concentration en PCP peut être représentée par :

$$pK_{Ca} = 3.8 - 48.08 * C_{pcp}^{0.606}$$

III.5.3.2 Mesure du K_{Ca} de l'OPTIMA100

Nous avons procédé de même avec l'OPTIMA100. Dans ce cas ce sont les fonctions phosphonates qui complexent le calcium. La constante de complexation est donnée par :

$$K_{Ca} = \frac{Ca_{libre} PO_3 \text{ ionisé}}{Ca_{complexé}} = \frac{Ca_{libre} 2C_{opt} - PO_3 H_2}{Ca_{tot} - Ca_{libre}}$$

Dans les mêmes conditions expérimentales qu'avec le PCP, nous observons sur la Figure III.23 une variation du pK_{Ca} en fonction de la concentration.

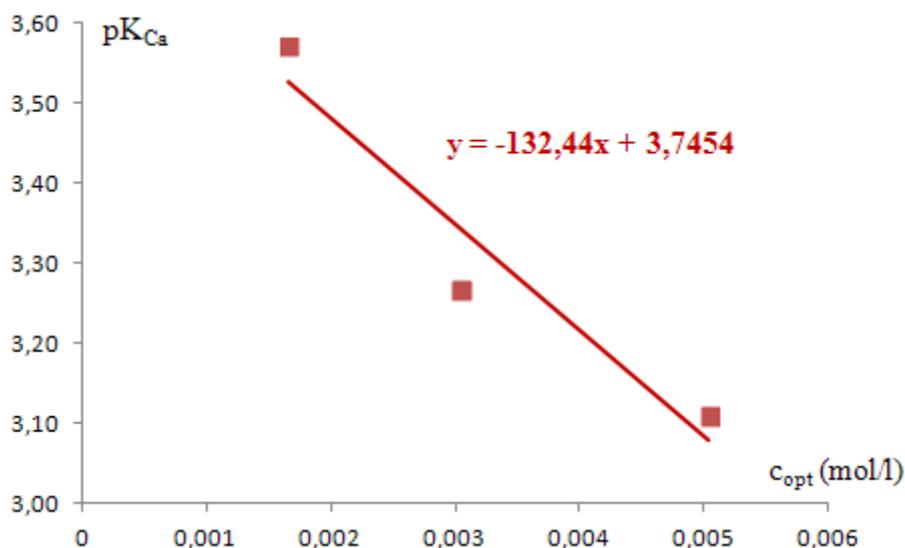


Figure III.23 : pK du calcium de l'OPTIMA100 en fonction de la concentration

D'après la Figure III.23 la relation liant le pK_{Ca} à la concentration pour l'OPTIMA100 est une droite d'expression :

$$pK_{opt} = 3.745 - 132.4 * 2 * C_{opt}$$

Ces constantes de complexation du calcium sur le PCP et sur l'OPTIMA100 nous permettent de connaître la concentration de calcium complexée en fonction de la concentration de calcium initialement présente dans le système. Ceci afin d'évaluer précisément les ions en solution.

Le fait d'avoir des pK voisins nous indique que le calcium aura approximativement la même affinité. pour les deux ligands, $(COO)_2^-$ et PO_3^{2-} . Les constantes de complexation sont reliées à l'énergie libre de complexation, il est aussi possible d'avoir accès à l'enthalpie de la réaction par des mesures de calorimétrie.

III.5.4 L'Isothermal Titration Calorimetric (ITC)

Nous présentons dans ce paragraphe l'ITC que nous avons utilisé (NanoITC TA). Cet instrument est constitué d'une enceinte adiabatique dans laquelle deux cellules sont juxtaposées : une cellule de référence et une cellule contenant un des deux réactifs à analyser. Cette dernière cellule a un volume de 1 ml. Une seringue contenant le

deuxième réactif à analyser plonge dans la cellule et vient l'isoler thermiquement de l'extérieur. La seringue a pour fonction d'injecter le deuxième réactif et également d'agiter le mélange (Figure III.24).

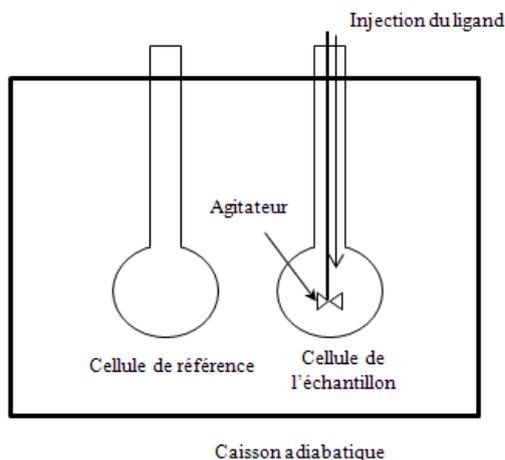


Figure III.24 : Enceinte de l'ITC

La seringue d'injection a un volume de 0,250 ml et permet une injection contrôlée par pas de 0,01 ml. Des capteurs de températures disposés à des distances différentes de la cellule permettent de mesurer la puissance dégagée lors du mélange des deux réactifs. Cette puissance thermique représente l'enthalpie de la réaction :

$$\Delta H_{reaction} = Q_{reaction}$$

La réaction entre les deux réactifs est considérée comme complète lorsque la puissance thermique dégagée lors de deux injections successives est identique et faible. L'appareil est calibré pour donner des pics de chaleurs négatifs lorsque la réaction est endothermique c'est-à-dire lorsqu'il faut fournir de l'énergie au système pour que la réaction se produise.

III.5.4.1 Protocole expérimental

On remplit la seringue de l'ITC avec la solution de chlorure de calcium (CaCl_2) qui sera injectée par petites quantités dans la solution de PCP45 et d'OPTIMA100 contenue

dans la cellule. L'énergie dégagée lors des injections nous informe sur l'énergie de complexation (variation de l'amplitude de chaleur dégagée) ainsi que sur la quantité complexée. On pourra alors déterminer le rapport maximal de complexation : $\text{Ca}^{2+} / \text{COO}^-$ pour le PCP45 et $\text{Ca}^{2+} / \text{PO}_3^{2-}$ pour l'OPTIMA100.

Les concentrations en fluidifiant sont volontairement choisies élevées afin d'obtenir une quantité de chaleur élevée. La température de l'enceinte est fixée à 25°C. Le pH des solutions est de 9.

La Tableau 5 donne les concentrations des réactifs (première colonne), les volumes des solutions utilisées (deuxième colonne), le nombre de moles des fonctions phosphonates pour l'OPTIMA100 et des fonctions carboxylates pour le PCP45 (troisième colonne) utilisées dans les expériences.

| | c (mol/l) | V (ml) | n (mol) |
|---------------|------------------|-----------------|------------------------------|
| OPT100 | 0,023 | 0,5 | $2,27 \cdot 10^{-5}$ |
| PCP45 | 0,002 | 0,5 | $3,96 \cdot 10^{-5}$ |
| CaCl2 | 0,1 | 0,01 /injection | $1 \cdot 10^{-6}$ /injection |

Tableau 5 : Concentration et masse des réactifs

Chaque injection de solution de CaCl_2 correspond à un volume de 0,01 ml.

Entre les injections on attend 300 secondes afin de laisser le système revenir à son équilibre thermodynamique. La seringue permet d'injecter 0,250 ml de solution de chlorure de calcium qui correspond, si tout le calcium est complexé, à un rapport $\text{Ca}/\text{COO}^- = 0,63$ et $\text{Ca}/\text{PO}_3^{2-} = 1,1$. Nous balayons ainsi la plage allant de zéro calcium par fonction d'ancrage à plus de un pour deux dans le cas du PCP et un pour un dans le cas de l'OPTIMA100.

III.5.4.2 Résultats

Sur la

Figure III.25 sont présentés les résultats obtenus avec le protocole expérimental détaillé dans le paragraphe précédent.

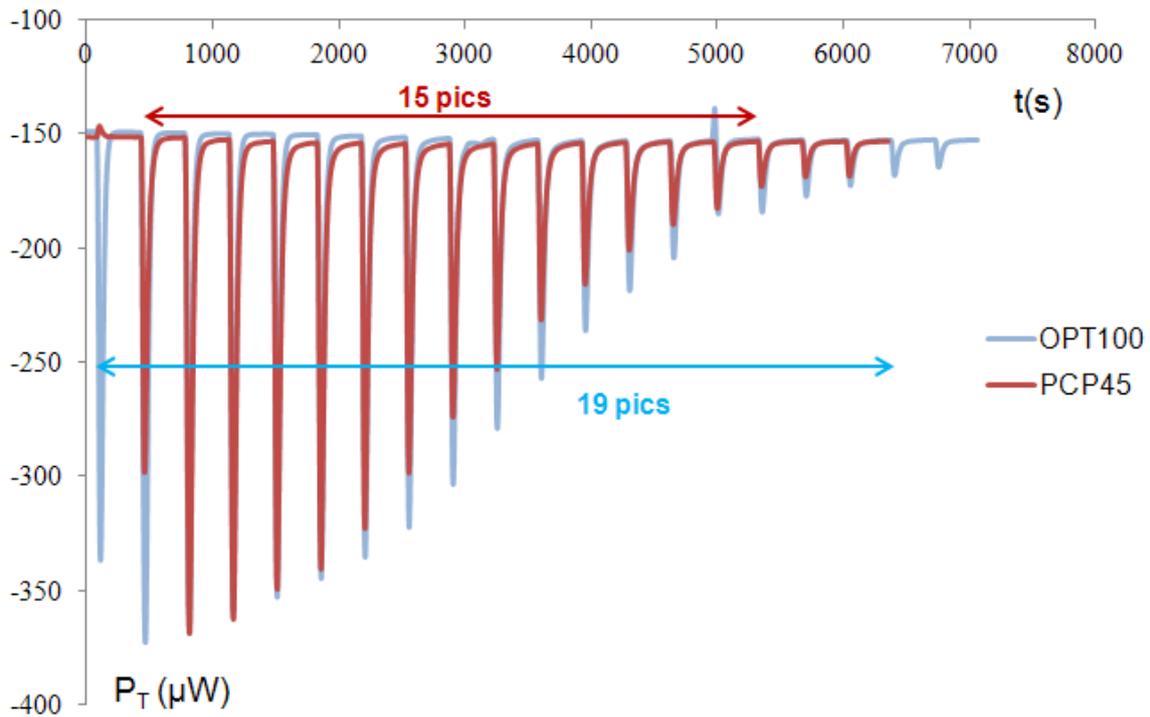


Figure III.25 : Puissance thermique mesurée lors de la complexation du Ca sur le PCP45 et sur l'OPTIMA100 en fonction du temps

On remarque que la réaction de complexation est une réaction endothermique, qui nécessite un apport de chaleur extérieure pour s'effectuer. On a sur les deux molécules une réaction totale, c'est-à-dire que l'amplitude des pics de réactions diminue jusqu'à quasiment s'annuler. Pour le PCP45 la réaction se produit durant quinze injections, pour l'OPTIMA100 durant dix neuf. Si le phénomène de complexation était en créneaux c'est-à-dire si tout le calcium avant la saturation des molécules se complexait et qu'aucun ion ne restait en solution on pourrait, grâce aux données du Tableau 5, obtenir

les rapports $\frac{[Ca^{2+}]}{[COO^-]} = 0,38$ pour le PCP45 et $\frac{[Ca^{2+}]}{[PO_3^{2-}]} = 0,84$ pour l'OPTIMA100.

Cependant, d'après la

Figure III.25 on voit qu'au cours des injections de calcium, la chaleur dégagée diminue comme lors d'un isotherme d'adsorption d'une molécule sur une surface où l'adsorption est d'autant plus difficile que du polymère est déjà adsorbé sur la surface. Nous avons alors traité ces données de complexation du calcium sur des groupements de la même façon qu'une adsorption de molécules sur une surface.

Trois paramètres interviennent alors : le nombre de ligands, n, qui vont réagir avec le calcium, l'enthalpie développée par la complexation d'un calcium sur un ligand : A_{pcp} et la constante de complexation.

Le PCP 45 avec du $CaCl_2$:

On part de la relation de Langmuir modélisant une isotherme d'adsorption :

$$CaCOO_2 = \frac{K_c Ca \left(\frac{nC_f}{2} \right)}{1 + K_c Ca} \quad (II-1)$$

Avec $[CaCOO_2] = y$: la concentration de calcium complexée (mol/l) ; $[Ca]$: le calcium libre (mol/l) ; $K_c = [CaCOO_2] / [Ca]*[COO_2]$ qui est l'inverse de la constante de complexation et $nC_f/2$: le nombre de sites de ligands (COO_2) disponibles.

A partir de (II-1) et en posant à nouveau $[Ca] = [Ca_T] - y$, on obtient une équation du second degré pour le calcium complexé, y :

$$K_c y^2 - y (1 + K_c Ca_T + K_c nC_f/2) + K_c Ca_T (nC_f/2) = 0 \quad (II-2)$$

On détermine y_i , solution de l'équation (II-2), qui représente le calcium total complexé après l'injection i en moles / L.

Il faut multiplier par le volume total après l'injection i, V_i ; puis faire la différence entre 2 injections pour avoir le nombre de moles complexées par injection, Δy_i :

$$\Delta y_i = y_i * V_i - y_{i-1} * V_{i-1}$$

On ajuste ensuite par une minimisation la chaleur absorbée à chaque injection Q_i avec la courbe expérimentale qu'on multiplie par le paramètre A_{pcp} (rapport entre la chaleur adsorbée et le nombre de moles complexées). Le résultat de l'ajustement est reporté sur la Figure III.26.

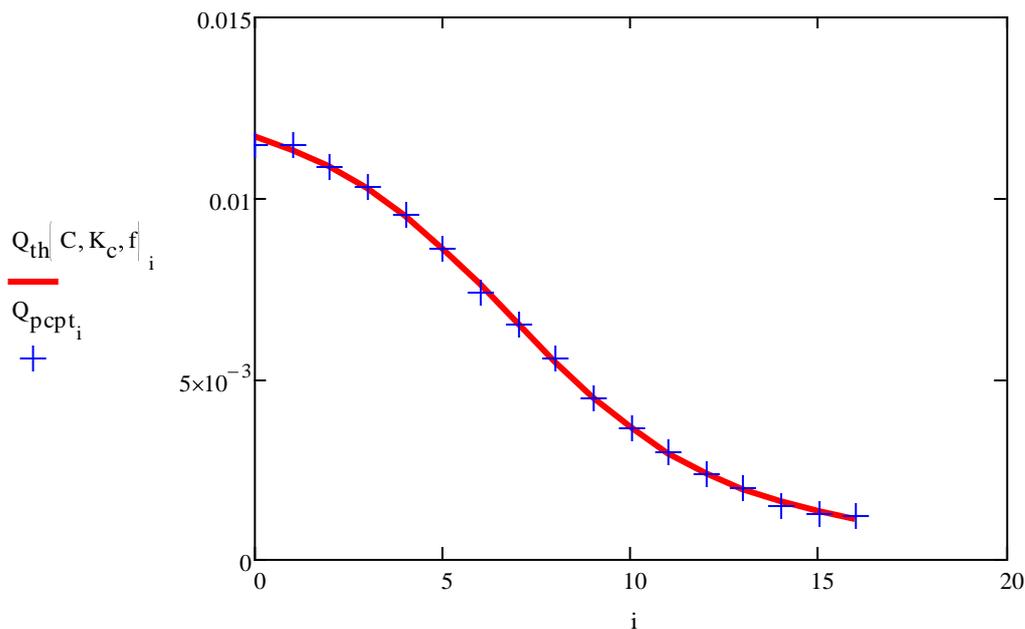


Figure III.26 : Énergie thermique (Q en Joules) lors de chaque injection i (les croix sont les points expérimentaux pour le PCP45)

Les valeurs des paramètres obtenues par la minimisation sont les suivants :

- Le nombre de sites disponibles à la complexation, $n = 17,7$ soit un rapport $n / n_{th} = 17,7 / 40 = 0,44$.
- Une constante de complexation, $K_{Ca} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ pour une concentration en PCP $c_{pcp} = 1,98 \cdot 10^{-3}$ mol/l
- Une énergie par ligand mis en jeu dans la complexation $A_{pcp} = 1,314 \cdot 10^4$ joules par mole de ligand de COO^- .

La valeur de K_{Ca} est en bon accord avec celle mesurée à l'électrode de calcium :

$pK_{Ca} = 2,72$ par l'ITC et $pK_{Ca} = 2,8$ avec l'électrode de calcium.

Nous avons fait de même avec l'OPTIMA100.

L'OPTIMA100 avec du $CaCl_2$:

Même équation, il faut simplement remplacer le nombre de ligands carboxylate par le nombre de ligand phosphonate et tenir compte des données ITC. On obtient ainsi la Figure III.27.

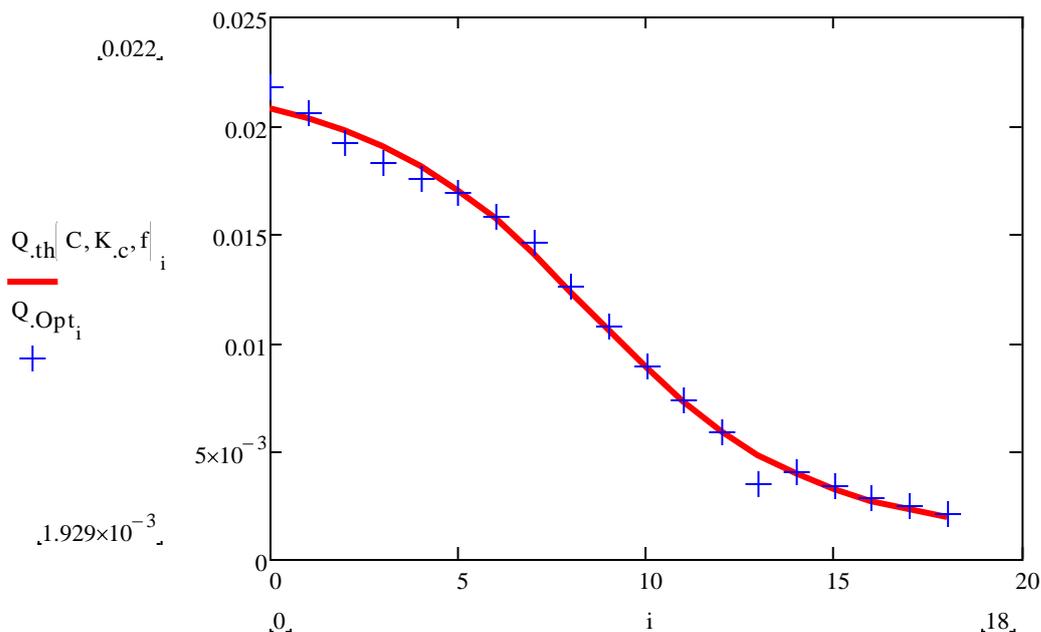


Figure III.27 : Energie thermique (Q en Joule) lors de chaque injection i : les croix sont les points expérimentaux pour l'OPTIMA100

Dans le cas de la Figure III.27, il faut prendre comme paramètres :

$n = 0,907$ soit un rapport $n / n_{th} = 0,907 / 2 = 0,45$; $K_{Ca} = 1,9 \cdot 10^{-3}$ pour une concentration $c_{opt100} = 0,02$ mol/l et $A = 2,27 \cdot 10^4$ J / site PO_3 complexé

La constante de complexation ($pK=2.7$) est dans le prolongement de celles obtenues avec l'électrode de calcium à plus haute concentration.

On trouve une énergie thermique de $-2,3 \cdot 10^5$ J par mole de PCP et de $-2 \cdot 10^4$ J par mole d'OPTIMA100 et il faut considérer que le nombre de sites accessibles au calcium est environ deux fois plus petit que le nombre théorique.

Pour l'OPTIMA100 le nombre de calcium complexé est de 0,9 par mole soit environ 1 pour 2 PO_3^{2-} alors qu'il est de 9 par mole de PCP45 soit 9/40 par mole de COO^- donc les phosphonates sont deux fois plus complexants que les carboxylates, ce à quoi on pouvait s'attendre car dans cette gamme de pH, ils sont environ deux fois plus chargés que les carboxylates. Cette expérience nous permet de montrer que les phosphonates sont plus complexant (en quantité) que les carboxylates.

On observe aussi une différence d'enthalpie de complexation entre les phosphonates et les carboxylates en intégrant en fonction du temps les pics des puissances thermique de la

Figure III.25. Sur la Figure III.28 on a représenté l'enthalpie de réaction exprimée par moles de molécules fluidifiantes en fonction du nombre d'injections.

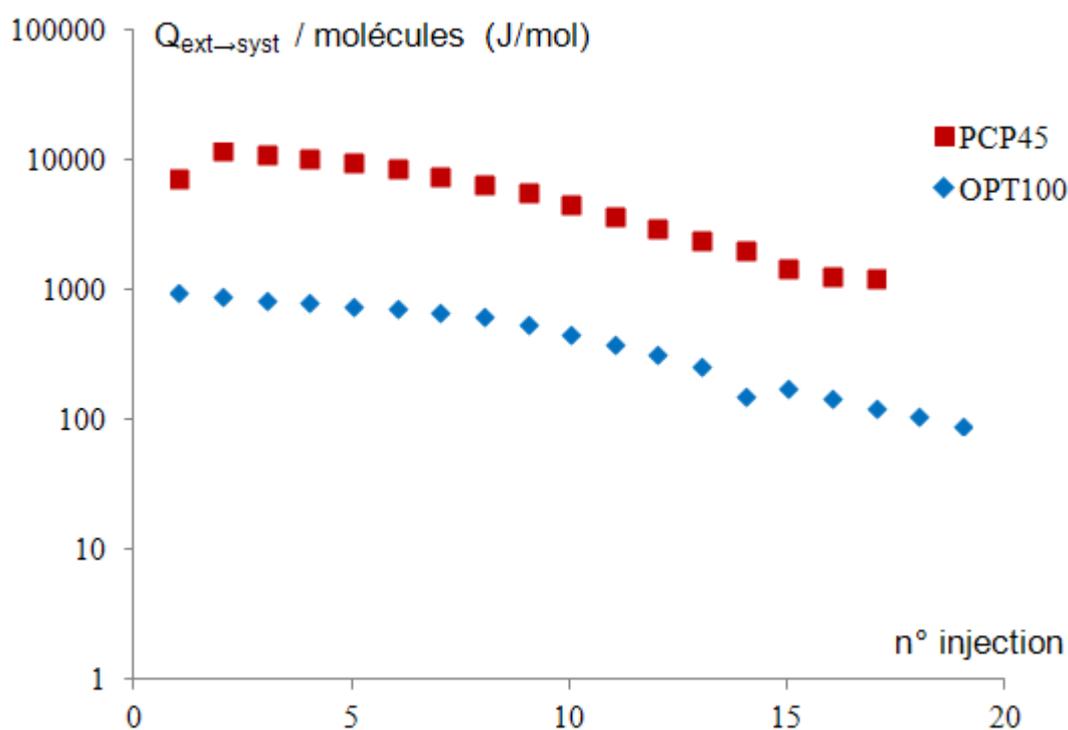


Figure III.28 : Énergie thermique par nombre de molécules en fonction de l'injection pour le PCP45 et l'OPTIMA100

Exprimé de cette manière il apparaît une grande différence de comportement entre le PCP45 et l'OPTIMA100. Il faut, par molécule fournir une énergie beaucoup moins importante pour complexer le calcium sur l'OPTIMA100 que sur le PCP45.

Sur la Figure III.29 nous avons exprimé cette même énergie mais cette fois ci par moles de segment (un segment de PCP comporte 4 COO⁻ et a la même charge qu'une molécule d'OPTIMA100). La différence d'énergie entre le PCP45 et l'OPTIMA100 observée sur la Figure III.28 est alors moins notable : en prenant le même nombre de charges l'énergie de complexation est très similaire entre l'OPTIMA100 et le PCP45.

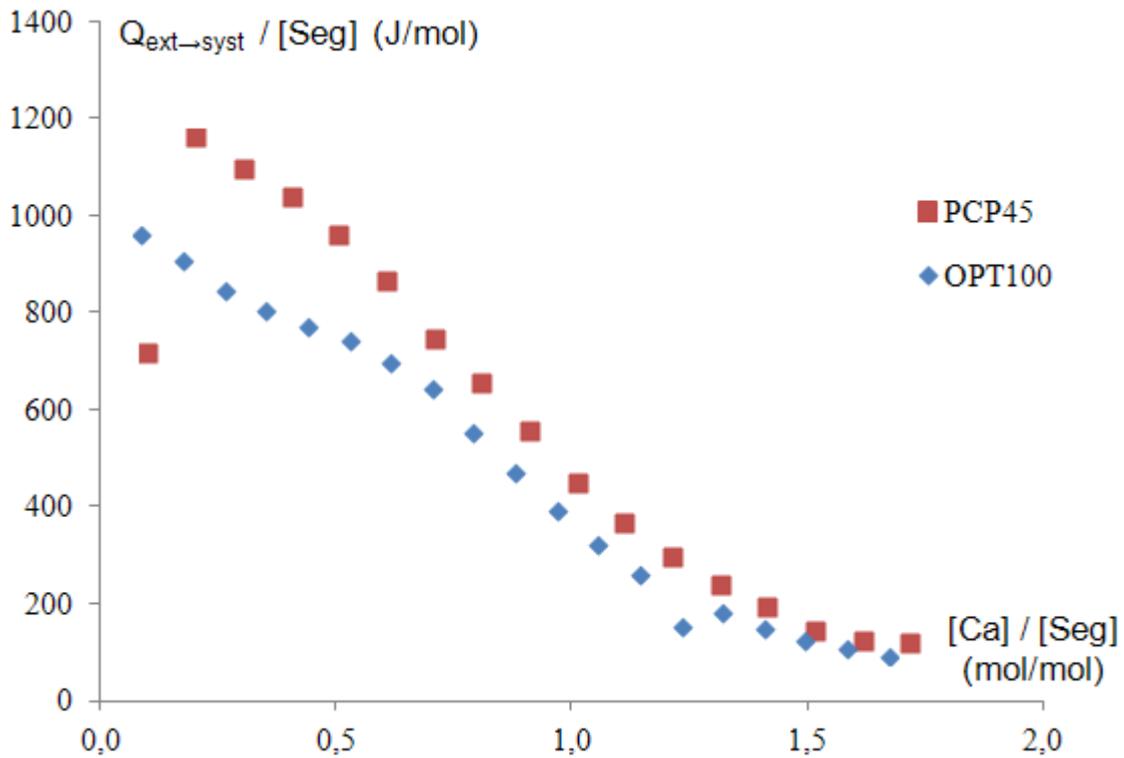


Figure III.29 : Énergie thermique exprimée par nombre de segment mesuré en fonction de la complexation en Ca par segment

Dans cette partie nous avons déterminé grâce à des mesures à l'électrode de calcium les constantes de complexations du calcium vis-à-vis des fonctions phosphonates de l'OPTIMA100 et des fonctions carboxylates du PCP45. En considérant un couple de fonctions carboxylates comme un ligand il apparaît que cette constante est identique entre un phosphonate et deux carboxylates. On a également observé une diminution de la valeur de complexation en fonction de la concentration en macromolécules. On a également mis en évidence qu'un phosphonate complexait le calcium deux fois plus qu'un carboxylate.

Nous nous intéressons dans la partie suivante à la mesure de la taille des différents PCP et de l'OPTIMA100 ainsi qu'à leurs affinités avec le solvant. Pour ce faire nous avons réalisé des mesures de viscosité des solutions grâce à un viscosimètre Ubbelohde.

III.6 Mesure de l'affinité des fluidifiants avec l'eau : paramètre de Flory

Pour une solution de polymère on peut exprimer le paramètre de Flory, χ , de la façon suivante [Flory., 1953]:

$$\chi = \frac{1}{2} - \frac{\alpha^5 - \alpha^3}{2C_m \sqrt{M_w}} \quad (\text{II-3})$$

Avec M_w : masse molaire du polymère (g/mol) ; $\alpha = \frac{\langle R \rangle}{\langle R_0 \rangle}$: le coefficient d'expansion ;

$\langle R \rangle$ la distance bout à bout de la molécule dans le solvant et $\langle R_0 \rangle$ la distance bout à

bout de la molécule en solvant θ . La constante $C_m = \frac{27}{2^2 \pi^2} \frac{V_{spec}^2}{NV_s} \left(\frac{\langle R_0 \rangle^2}{M_w} \right)^{\frac{3}{2}}$ dépend du

volume spécifique du polymère, $V_{spéc}$, exprimé en m^3/kg et du volume molaire du solvant, V_s , exprimé en m^3/mol .

III.6.1 Les différents PCP

Le volume spécifique du polymère a été déterminé par pycnométrie, les valeurs sont données sur la Tableau 6.

| molécules | ρ (kg/m ³) | $V_{spéc}$ (m ³ /kg) |
|-----------|-----------------------------|---------------------------------|
| PCP 17 | 1292 | 7,74E-04 |
| PCP 25 | 1229 | 8,14E-04 |
| PCP 45 | 1206 | 8,29E-04 |
| PCP 114 | 1140 | 8,77E-04 |

Tableau 6: Densité et volume spécifique des différents PCP

On remarque que les densités des différentes molécules sont très voisines. Le volume molaire du solvant (H₂O) à 25°C est de $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Pour la détermination du paramètre de Flory, dans le cas de polymères chargés et ramifiés, toute la difficulté réside dans la détermination de la valeur de $\langle R_0 \rangle$. Nous avons opté pour considérer séparément le squelette polyméthacrylate et les chaînes polyoxyéthylène :

- Le squelette, partie chargée et avec un grand nombre de motifs représente la longueur de la molécule.
- Les chaînes de POE, non chargées représentent le rayon d'un cylindre dont l'axe est le squelette polyméthacrylate.

Dans ces considérations le rayon $\langle R_0 \rangle$ sera alors pris égal à la plus grande dimension de la molécule. Pour le squelette, sa longueur bout à bout $\langle R_0 \rangle$ en solvant θ est donnée par la relation :

$$\langle R_{0\text{squelette}} \rangle = a_N N$$

Avec $a_N = 1 \text{ nm}$: taille d'un segment constitué de cinq motifs méthacrylates [Yamakawa., 1977] et N le nombre de segments. Le squelette est considéré complètement étiré dans le solvant du fait de sa charge et de la rigidité apporté par les greffons POE.

Pour les chaînes POE, on considère des motifs POE d'une longueur a_p pouvant prendre différente conformation avec un angle de 109° . On obtient la relation suivante :

$$\langle R_{0\text{chaîne}} \rangle = 2a_p \sqrt{2P}$$

Avec $a_p = 0,36 \text{ nm}$: taille d'un motif POE et P : nombre de motifs.

Le Tableau 7 regroupe les données nécessaires à la détermination de $\langle R_0 \rangle$ pour les différents PCP ainsi que le $\langle R_0 \rangle$ choisit.

| molécules | N | P | $\langle R_0 \text{ squelette} \rangle$ (nm) | $\langle R_0 \text{ chaîne} \rangle$ (nm) | $\langle R_0 \rangle$ (nm) |
|----------------|----|-----|--|---|----------------------------|
| PCP 17 | 15 | 17 | 15 | 4,2 | 15 |
| PCP 25 | 15 | 25 | 15 | 5,1 | 15 |
| PCP 45 | 10 | 45 | 10 | 6,8 | 10 |
| PCP 114 | 10 | 114 | 10 | 11 | 11 |

Tableau 7: Estimation du $\langle R_0 \rangle$: Distance bout à bout en solvant θ des différentes molécules

Afin de déterminer le paramètre de Flory d'après (II-3) il nous reste à mesurer $\langle R \rangle$, la distance bout à bout des molécules dans le solvant considéré.

III.6.1.1 Détermination de α et de χ par viscosimétrie capillaire

La détermination de $\langle R \rangle$ passe par la connaissance du coefficient d'expansion α des molécules. Ce coefficient est relié à la viscosité intrinsèque $[\eta]$ de la solution par la relation de Flory-Fox:

$$\eta = \alpha^3 \phi \frac{\langle R_0 \rangle^3}{M_w} \quad (\text{II-4})$$

$$\text{Avec } \phi = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{N_a}{100} X F(X) \quad \text{en mol}^{-1} \quad X = \frac{6\pi^{\frac{3}{2}} P n \zeta}{\eta_0 \langle R \rangle}$$

ζ est le coefficient de friction d'un monomère, $P*n$: le nombre de monomère POE de la molécule et $F(X)$ une fonction de X qui a été tabulée par [Kirkwood et Riseman., 1948]. La valeur de ϕ rend compte du fait que le polymère n'est pas une sphère dure mais plutôt une pelote poreuse dans laquelle le solvant circule.

$$\text{On peut ainsi déterminer } \alpha = \sqrt[3]{\frac{\eta M_w}{\phi \langle R_0 \rangle^3}} \quad (\text{II-5})$$

Avec $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{(\eta - \eta_0)}{c}$ la viscosité intrinsèque exprimée en dl/g.

Nous avons réalisé des expériences de viscosité capillaires afin de déterminer ce coefficient α .

Les expériences de viscosimétrie capillaire ont été réalisées avec des solutions de polymère faiblement concentrée afin de se situer dans le domaine dilué et permettre la détermination de la viscosité intrinsèque des polymères. Le dispositif expérimental se compose d'un viscosimètre capillaire SCHOTT-GERÄTE AVS740 équipé d'un bain de régulation de température et d'un capillaire ubbelohde de constante de capillaire $K = 0,01039 \text{ mm}^2/\text{s}^2$ (Figure III.30).

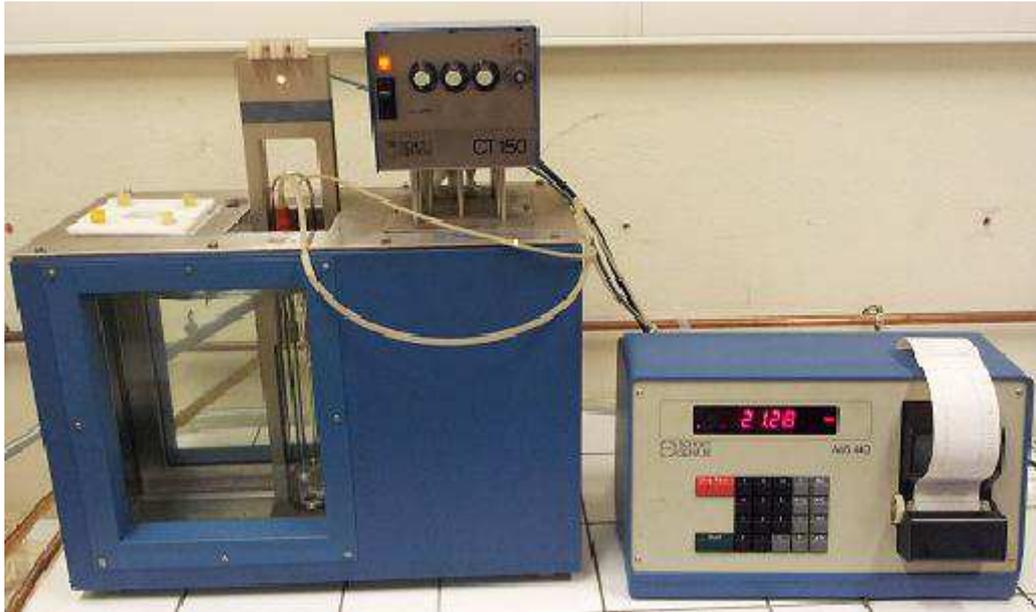


Figure III.30 : Dispositif expérimental (viscosimètre capillaire)

La Figure III.31 présente la viscosité spécifique mesurée. La viscosité intrinsèque est donnée par la pente des courbes pour $c \rightarrow 0$.

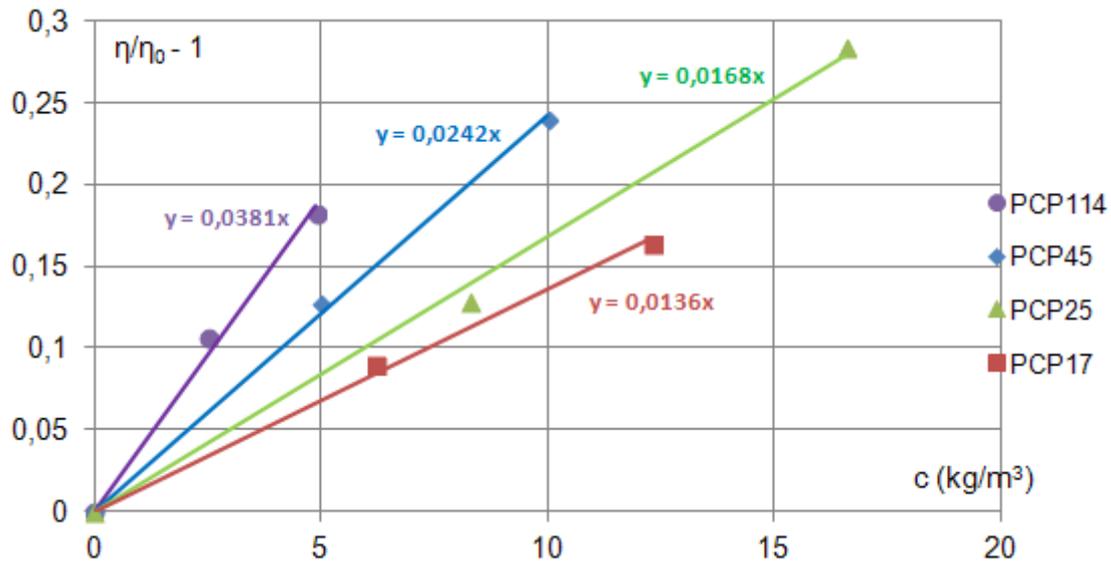


Figure III.31 : Viscosité spécifique en fonction de la concentration en molécules pour les PCP

La linéarité de la viscosité sur la Figure III.31 nous assure que nous nous situons bien dans le domaine dilué (pas de changement de domaine). De ces données nous en tirons le paramètre de Flory présenté dans le Tableau 8.

| molécules | ϕ | α | C_m (mole/kg) ^{1/2} | Param de Flory χ | R_g (nm) |
|-----------|----------|----------|--------------------------------|-----------------------|------------|
| PCP 17 | 2,87E+23 | 0,77 | 5,71 | 0,51 | 4,74 |
| PCP 25 | 2,96E+23 | 0,86 | 9,80 | 0,50 | 5,34 |
| PCP 45 | 2,87E+23 | 1,27 | 6,14 | 0,48 | 5,32 |
| PCP 114 | 3,08E+23 | 1,95 | 23,97 | 0,44 | 8,13 |

Tableau 8 : Grandeurs permettant de remonter aux paramètres de Flory

D'après le Tableau 8 on voit que pour les PCP17 et 25 le coefficient d'extension, α , est inférieur à 1, alors qu'il est plus grand que 1 pour les PCP45 et PCP114, montrant par là que ces deux dernières molécules sont en bon solvant. En pratique il est peu probable que les PCP17 et PCP25 soient en mauvais solvant, car l'observation visuelle des solutions ne montre pas de trouble liée à une séparation de phase.

. Nous avons déterminé plusieurs causes possibles de biais sur cette expérience.

- La première concerne la détermination théorique de la distance bout à bout d'une molécule ayant une structure branchée, nous avons dû faire une distinction entre la taille du squelette et la taille des chaînes latérales. Ces hypothèses bien que justifiées ont une faiblesse car pour le PCP17 et 25 elles « masquent » le

comportement des chaînes latérales qui sont très courtes devant la longueur du squelette. Le paramètre de Flory déterminé sur ces molécules rend compte de l'étirement du squelette dans l'eau et non de l'étirement des chaînes latérales (masqué par la longueur du squelette) Figure III.9. Pour le PCP45 et 114 où la longueur des chaînes est du même ordre de grandeur que le squelette étiré, le paramètre de Flory concerne bien alors les chaînes POE.

- Le deuxième se situe plus au niveau de la conception de l'expérience, nous avons été obligés de simplifier le problème pour la détermination du paramètre de Flory dans ces expériences de viscosité capillaire. Effectivement nous voulions rendre compte de façon plus quantitative des observations faites visuellement ou au turbidimètre de la précipitation des POE sous l'action des ions OH^- ou HCO_3^- . Le paramètre de Flory aurait donc dû être mesuré sur des solutions de polymères de $\text{pH} > 9,5$ or la précipitation des molécules entraîne une agrégation de ces dernières (augmentation de la taille mesurée en diffusion dynamique de lumière) ce qui augmente la viscosité des solutions et du coup de façon artificielle la taille des molécules. Ceci donne un paramètre de Flory très inférieur à 0,5. On comprend que cette valeur ne signifie rien et qu'il est alors impossible de rendre compte avec cette expérience de viscosité capillaire du paramètre de Flory des molécules à pH élevé.

III.6.1.2 Comparaison expérience / modèle du R_g

[Gay et Raphaël., 1993] et [Flatt et al., 2009] proposent des modèles pour définir le rayon de gyration des polymères greffés de type PCP en tenant compte de leurs paramètres structuraux. Pour ce faire ils supposent que le polymère est en bon solvant. Comme nous venons de le discuter c'est le cas pour tous les PCP, il est alors possible d'utiliser leurs modélisations.

[Gay et Raphaël., 1993] propose de classer sur un diagramme les molécules branchées, de structure peigne (Figure II.15)

Sur ce diagramme n , N et P sont les paramètres structuraux. Les PCP que nous avons étudiés sont à l'interface des domaines : Flexible Backbone Worm (FBW) et Stretched Backbone Worm (SBW).

Dans le domaine SBW ces rayons de gyration sont donnés par la formule [Gay et Raphaël., 1993] :

$$R_g = a_p P^{\frac{2}{5}} N^{\frac{1}{5}} n^{\frac{3}{5}}$$

[Flatt et al., 2009], a repris cette expression en incluant la longueur des chaînes POE, a_N :

$$R_g = a_N \left(\frac{a_N}{a_p} \right)^{\frac{2}{5}} P^{\frac{2}{5}} N^{\frac{1}{5}} n^{\frac{3}{5}}$$

La Figure III.32 représente les rayons de gyration mesurés en viscosité capillaire modélisés d'après les équations précédentes en fonction de la longueur de la chaîne POE pour les PCP17, 25, 45 et 114.

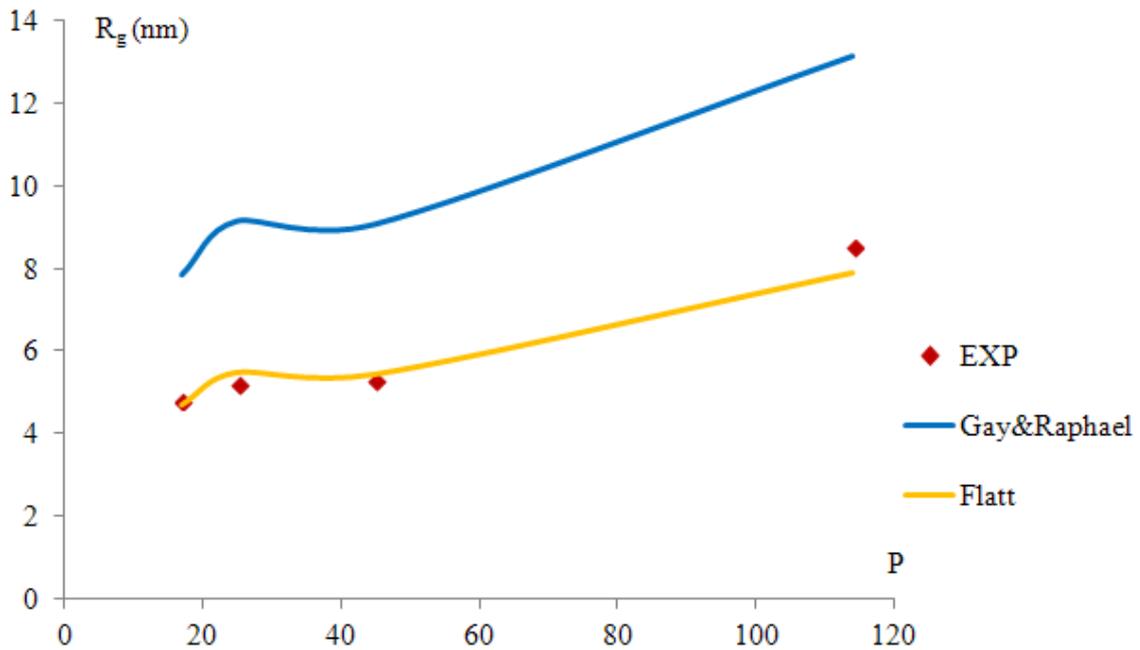


Figure III.32 : Rayon de gyration des PCP en fonction de la longueur de la chaîne
 Comparaison entre les modèles et les valeurs mesurées par rhéométrie capillaire

La tendance des courbes expérimentale et théoriques sont les mêmes : on voit en particulier une stagnation du rayon de gyration entre 25 motifs et 45 motifs POE qui vient du fait que la plus grande longueur du squelette du PCP25 contrebalance sa plus faible longueur de chaîne latérale. Bien que la tendance soit la même avec les deux

modèle, la prise en compte de la longueur de la chaîne latérale améliore grandement la modélisation en se rapprochant plus des données expérimentales.

III.6.2 L'OPTIMA100

L'OPTIMA100 est une molécule simple, linéaire constituée de deux fonctions d'ancrage et d'une chaîne polyoxyéthylène de 44 motifs. En se servant de la formule (II-3) pour χ et α et en prenant $\phi = 2,24 \cdot 10^{23}$, on trouve comme valeur pour le paramètre de Flory : $\chi = 0,385$.

Cette valeur de χ bien plus petite que celles mesurées sur les PCP montre que le squelette méthacrylate a tendance à mettre la molécule en moins bon solvant qu'une chaîne polyoxyéthylène seule. Avec cette molécule nous avons rencontré les mêmes biais concernant l'expérience qu'avec la série des PCP.

Pour pallier à ce problème on peut utiliser une autre approche afin de mesurer le paramètre de Flory : la pression osmotique.

III.6.3 Mesure du paramètre de Flory par la pression osmotique

La pression osmotique n'est fonction que du nombre de molécules en solution ainsi que de leurs charges. Ces deux grandeurs peuvent être déterminées de façon précise à partir de leur masse molaire et des mesures de potentiel ζ .

Le fait que la pression osmotique soit fonction du nombre de molécules de fluidifiant, permet de prendre en compte l'agrégation causée par les ions OH^- et HCO_3^- qui rendait toute mesure du paramètre de Flory impossible avec les expériences de viscosimétrie capillaire. En effet, en s'agréant, la taille des entités constituant la solution augmente mais leur nombre diminue ce qui entraîne une chute de la pression osmotique.

Nous avons alors monté une expérience (Figure III.33) pour déterminer cette pression en mesurant la hauteur de montée, H , de la solution dans un capillaire. La pression osmotique de chaque solution est alors : $\Pi = \rho g H$.

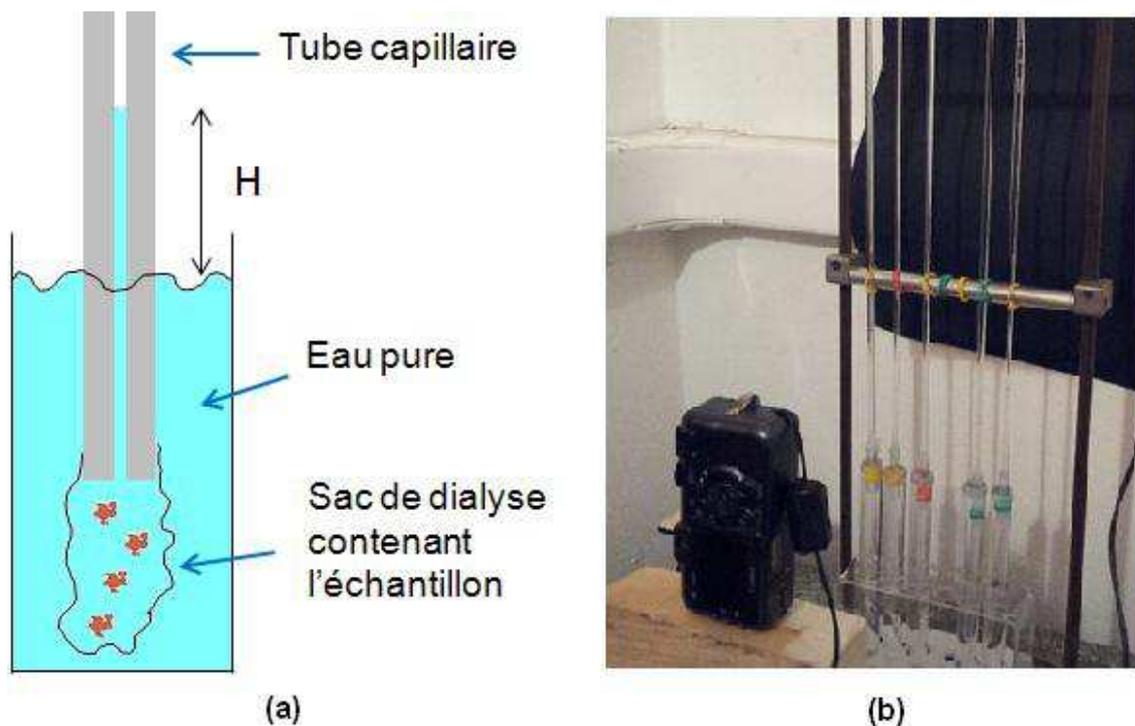


Figure III.33 : Expérience de pression osmotique.

(a) schématisation de l'expérience ; (b) dispositif expérimental

Le sac de dialyse (de porosité 2000 Daltons) laisse s'écouler le solvant mais retient les molécules fluidifiantes plus grosse que 2000 g/mol à l'intérieur. Le fait d'avoir une concentration plus importante de fluidifiant à l'intérieur du sac entraîne un flux de solvant allant de l'extérieur vers l'intérieur. Ce flux perdure jusqu'à ce que la hauteur de la colonne d'eau (H) équilibre la pression osmotique causé par cette différence de concentration. Comme la hauteur de la colonne d'eau n'atteint que très lentement sa valeur finale nous avons pris des photos à intervalle de temps régulier pour obtenir $h(t)$ (Figure III.33 (b)).

La valeur de la pression osmotique est obtenue de la façon suivante:

A concentration en soluté constante, le débit qui traverse la membrane peut être relié à la pression osmotique par :

$$Q = Sv = S\mu \frac{\Pi - \rho gh(t)}{e}$$

Avec S la surface de la membrane (m^2), e l'épaisseur de la membrane (m), μ la perméabilité de la membrane ($m^3kg^{-1}s^{-1}$), Π la pression osmotique (Pa) et $h(t)$ la hauteur de la suspension en fonction du temps (m).

Par ailleurs Q est égal au débit dans le capillaire,

$$S\mu \frac{\Pi - \rho gh(t)}{e} = A \frac{dh(t)}{dt} \text{ où } A \text{ est la section du capillaire}$$

En résolvant entre h_0 (la hauteur initiale du fluide dans le capillaire) et $h(t)$, nous obtenons :

$$h(t) = \frac{\Pi}{\rho g} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + h_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \text{ avec } \tau \text{ le temps caractéristique du capillaire}$$

En suivant la montée en fonction du temps (grâce à l'imagerie) on peut déterminer τ et Π de l'expression précédente sans avoir besoin d'attendre l'équilibre final.

Malheureusement de nombreux problèmes pratiques sont apparus et aucune expérience réalisée avec les molécules fluidifiante n'ont pu donner de résultats concluant. On citera deux problèmes essentiels :

- La porosité des sacs de dialyse utilisés (bien que faible < 2000 daltons) qui laissent s'échapper une partie des molécules de l'intérieur du sac de dialyse vers l'extérieur (changeant alors complètement la différence de concentration) plus particulièrement pour l'OPTIMA.
- La prise en compte de la pression osmotique générée par les ions en solution.

Par ailleurs la reproductibilité des expériences n'est pas très bonne , probablement à cause de différences dans le montage du sac de dialyse à chaque expérience et de la variabilité dans la perméabilité de la membrane. Cependant, afin de visualiser (une fois encore) l'influence des ions OH^- et HCO_3^- sur les interactions des POE entre eux nous avons réalisé des expériences avec ce dispositif expérimental sur du POE commercial de masse molaire égale à $35\,000$ g/mol. On s'affranchit alors des problèmes cités dans le paragraphe précédent car les molécules ne sont pas chargées et surtout elles sont

suffisamment grosses pour ne pas traverser les sacs. Nous avons pu comparer nos résultats avec ceux de la littérature [Parneix et al., 2009].

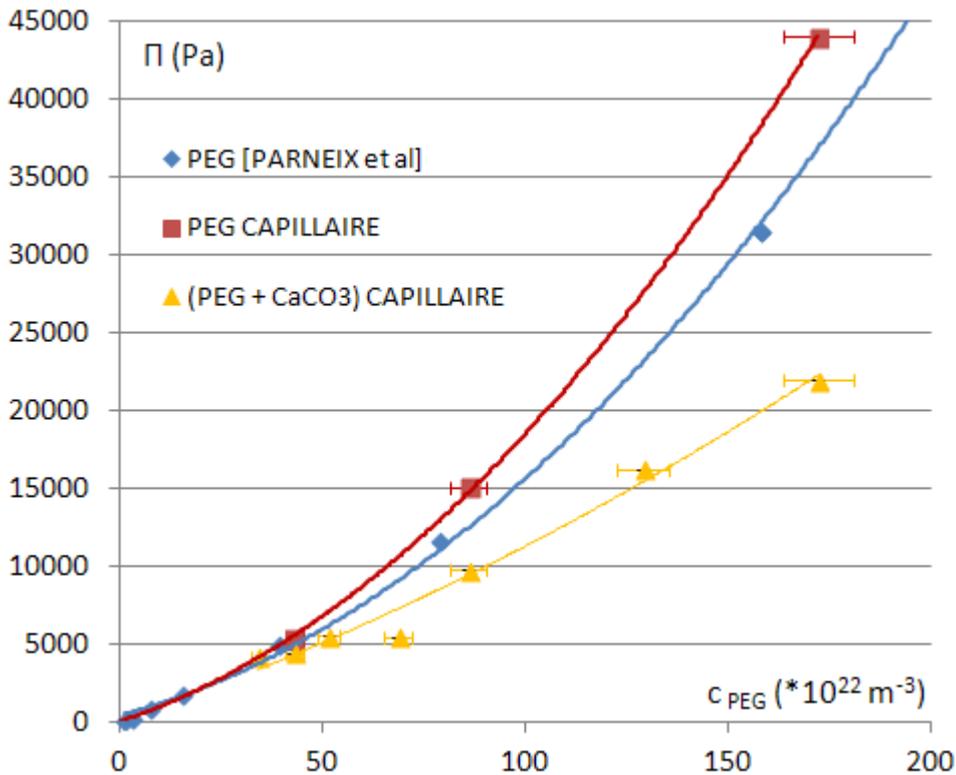


Figure III.34 : Pression osmotique PEG en fonction de la concentration et du milieu ionique

Sur la Figure III.34 on a représenté la pression osmotique en fonction de la concentration en POE exprimée en nombre par m^3 . Une comparaison est faite avec des données de la littérature. En rouge sont présentés les résultats obtenus sur le PEG 35000 avec notre dispositif expérimental et en bleu les résultats obtenus par [Parneix et al., 2009] obtenus avec un osmomètre ; on obtient un assez bon accord entre ces deux séries de résultats.

On voit surtout que la présence, en faible quantité ($\phi_v < 0,01$), de carbonate de calcium diminue de façon importante la pression osmotique (triangles jaunes avec CaCO₃ et carrés rouge : sans CaCO₃). La différence de pression entre la solution avec CaCO₃ et la solution sans est d'autant plus importante que la concentration en PEG est grande. L'explication de ce phénomène réside dans l'interaction des POE avec les ions HCO₃ donnés par le CaCO₃. On l'a vu en turbidité (Section II-5-1), ces ions sont responsables

de la précipitation des molécules, ce qui se traduit ici par une diminution de la pression osmotique. L'influence de la concentration s'explique par le fait qu'en concentrant, la probabilité de contacts entre les molécules est plus importantes qu'en dilué.

Comme les contacts sont majoritairement adhésifs un nombre de contacts important entraîne une diminution plus rapide du nombre des molécules libres et donc une pression osmotique plus faible.

III.7 Conclusion

Nous avons vu dans cette partie que les fonctions carboxylates étaient ionisées en quasi-totalité au pH d'équilibre des suspensions de carbonates de calcium ce qui est un peu moins vrai pour les fonctions phosphonates de l'OPTIMA100.

D'après les expériences faites à l'électrode de calcium et à l'ITC, il est apparu que les fonctions phosphonates sont deux fois plus complexantes vis-à-vis du calcium que les fonctions carboxylates.

Les expériences de turbidité ont permis de définir un rapport critique entre le nombre de OE de la chaîne du fluidifiant et le nombre d'ions carbonates et hydroxydes à partir duquel on observe une séparation de phase de la solution, signe que le POE passe en mauvais solvant : $[\text{OH}] / [\text{OE}] \sim 0,06$ et $[\text{HCO}_3] / [\text{OE}] \sim 0,08$.

Des expériences de rhéométrie capillaire ont permis de définir la distance bout à bout ainsi que de déterminer le paramètre de Flory des différentes molécules. Elles sont toutes en bon solvant dans l'eau, l'accord entre ces résultats et les modèles de [Gay et Raphael., 1993] et [Flatt et al., 2009] est bon. La pression osmotique aurait été un bon moyen pour déterminer le paramètre de Flory des molécules en présence d'ions malheureusement des problèmes expérimentaux nous ont seulement permis d'étudier un POE (partie des fluidifiants sensible à la précipitation) de masse molaire 35 000 g/mol. Sur ce POE, on observe sur cette expérience l'effet de précipitation de la molécule par les ions présents en solution.

Dans la partie suivante nous quittons le domaine des polymères en solution pour entrer dans celui des suspensions de particules.

Chapitre 3

IV. Caractérisation physico-chimique de la suspension

Depuis le milieu du 20^{ème} siècle l'intérêt pour la fluidification des suspensions de particules par des agents polymériques n'a cessé de croître. Il a été rapidement montré que cette fluidification s'effectuait par l'adsorption des polymères sur la surface des particules. Nous avons isolé trois facteurs déterminants dans la fluidification des suspensions par les polyélectrolytes.

- Tout d'abord la quantité de molécules adsorbées qui se traduit par deux paramètres : la densité surfacique et l'épaisseur de la couche, l'épaisseur étant le paramètre déterminant pour réduire les forces de van der Waals et la densité surfacique intervenant sur l'intensité de la force répulsive.
- L'énergie d'adsorption : plus elle sera grande et moins les molécules pourront se détacher de la surface sous l'effet du cisaillement.
- Et enfin la capacité des couches de molécules adsorbées à se repousser quand elles viennent en contact, qui dépendent d'une part de l'affinité de la molécule avec le solvant (paramètre de Flory) et d'autre part de la répulsion électrostatique générée par les charges de surface des particules et de leur éventuel écrantage par les ions en solution.

Dans cette partie nous nous intéressons aux deux premiers points (le troisième ayant été partiellement traité dans la partie précédente).

Nous commencerons par déterminer les ions en présence au sein des suspensions adjuvantées en fluidifiants d'après les équations d'équilibres données dans l'état de l'art et les constantes de complexations mesurées. Ensuite il sera montré grâce à des expériences de granulométrie laser l'effet des fluidifiants sur des suspensions de micro

et de nano particules de CaCO_3 et enfin l'essentiel de ce chapitre concernera les expériences d'isothermes d'adsorption.

IV.1 Concentration ionique des suspensions adjuvantées en PCP

Le PCP est un polyélectrolyte dont le degré d'ionisation dépend du pH et des différentes constantes d'équilibre décrites au chapitre I. Les contre ions sodium qui lui sont associés contribuent à l'écrantage des charges de surface des particules et donc à la réduction de la portée $1/\kappa$ des forces de Debye-Huckel. La Figure IV.1 présente l'évolution des ions en solution dans une suspension de CaCO_3 adjuvantée en PCP en fonction de la concentration en PCP exprimé en mol/L.

Pour arriver à ces valeurs nous avons utilisé la constante de complexation du calcium mesurée expérimentalement à l'électrode de calcium et la relation donnant l'ionisation du polymère en fonction du pH. Ces deux équations permettent de déterminer le nombre de sites disponibles pour le calcium sur le polymère ainsi que la concentration de sodium et la concentration d'ions calcium libre. Ces deux données couplées aux équations d'équilibres permettent de déterminer les différentes concentrations d'ions en présence (Figure IV.1).

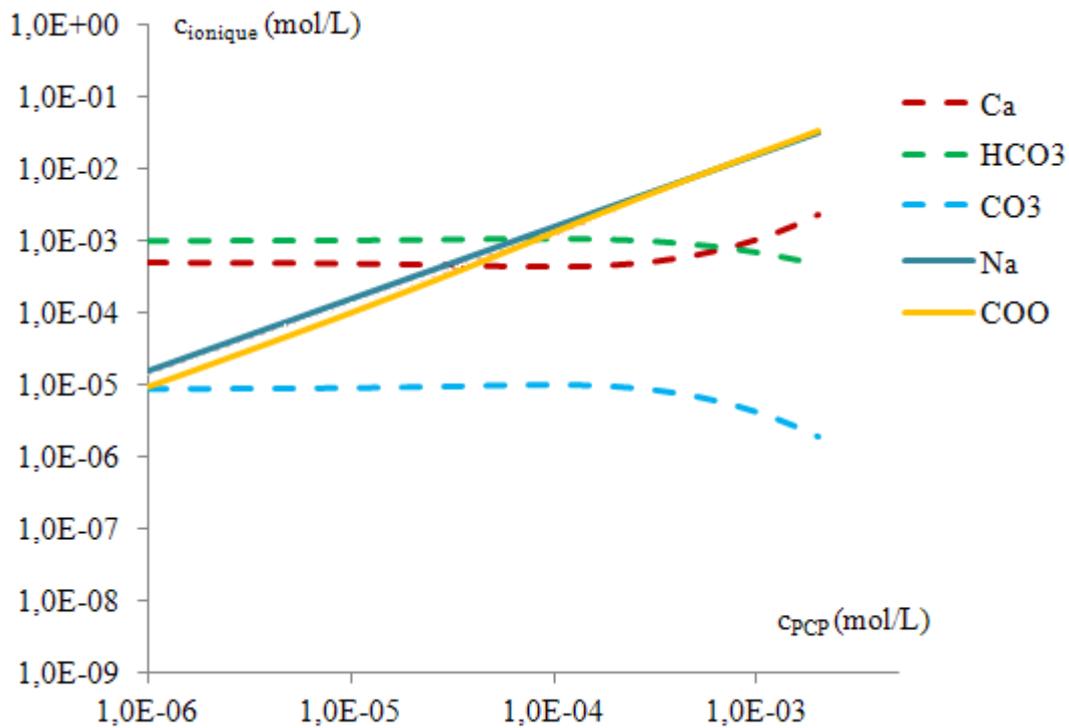


Figure IV.1 : Concentration des différents ions en fonction de la concentration en PCP

On voit sur la Figure IV.1 que les trois ions dominants aux plus fortes concentrations de PCP sont Na^+ , COO^- et HCO_3^- . Au sein des suspensions étudiées nous avons typiquement une concentration en PCP de l'ordre de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L.

La comparaison de la conductivité mesurée expérimentalement avec un conductimètre électronique EUTECH instruments con510 et de la conductivité déterminée d'après les équilibres ioniques permet de confirmer les ions en présence dans le système et ainsi de pouvoir évaluer la longueur de Debye-Huckel.

IV.1.1 Conductivité ioniques

La conductivité mesurée expérimentalement au sein d'une suspension de nanoparticules de CaCO_3 à pH = 9 adjuvantée en PCP45 est de $\sigma = 0,0754$ mS/cm.

La relation donnant la conductivité d'une solution d'ions en S/m est :

$$\sigma = 1000 \sum_i \lambda_i [X_i]$$

Avec $[X_i]$ en mol /L et λ_i est exprimés en $\text{mS}\cdot\text{m}^2/\text{mol}$ (tabulés pour les ions les plus courants). Pour notre suspension on aura ;

$$\sigma = 11,9*[\text{Ca}^{2+}] + 5,01*[\text{Na}] + 34,98*[\text{H}^+] + 19,86*[\text{OH}] + 13,86*[\text{CO}_3^{2-}] + 4,45*[\text{HCO}_3^-] + 3,5*[\text{COO}^-]$$

D'après [Hans .G.de Jong et al., 1987] la conductivité molaire par monomère déprotoné (COO^-) d'un polyacrylate est de $3,0 \pm 0,5 \text{mS m}^2/\text{mole}$. La valeur de 3,5 permet effectivement de retrouver la conductivité du PCP que nous avons mesurée en solution aqueuse de 20 g/l à un pH de 6,96 soit $\sigma = 0,226 \text{ Siemens/m}$.

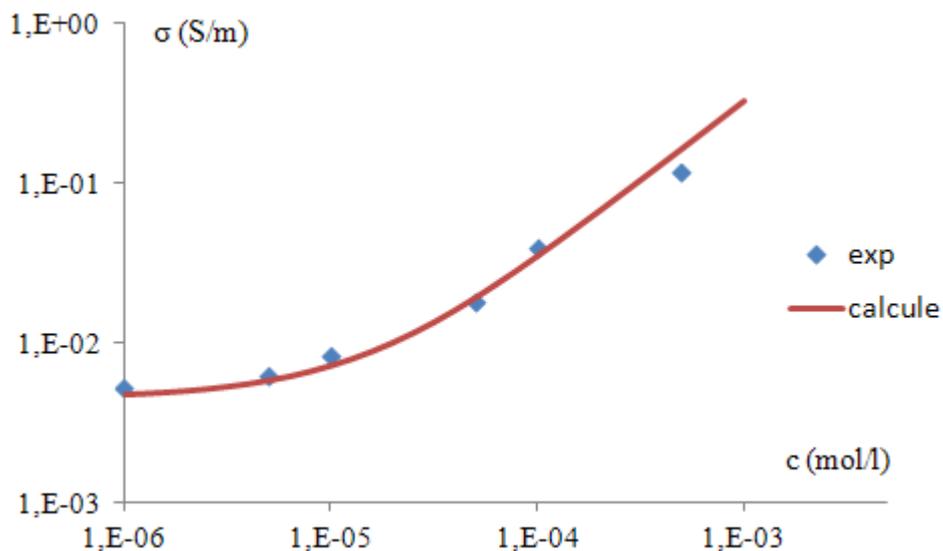


Figure IV.2 : Conductivité du PCP en fonction de sa concentration

La Figure IV.2 représente la conductivité de la suspension en fonction de la concentration en PCP45 comparée à celle prédite par l'équation (30). On voit une forte augmentation au dessus de 10^{-5} liée à l'augmentation de concentration des 4 ions : CO_3^{2-} , HCO_3^- , Na^+ et COO^- . Les données expérimentales (losanges bleus) sont en bon accord avec les valeurs calculées à partir des concentrations ioniques obtenues à l'aide des constantes de dissociations.

Ce bon accord entre le calcul et l'expérience nous permet de valider la concentration d'ions présents en suspension et donc de s'assurer de la validité du calcul de la force de Debye-Hückel.

IV.1.2 Influence de la concentration en PCP sur la longueur de Debye-Huckel

La Figure IV.3 représente la longueur de Debye-Hückel en fonction de la concentration en PCP45 calculée à partir des concentrations des ions, à l'exception des COO^- qui sont liés à la molécule.

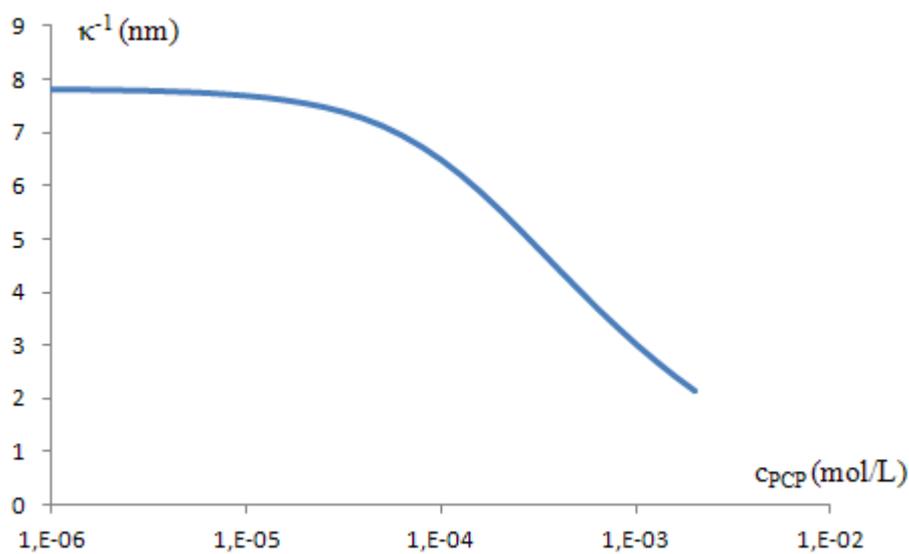


Figure IV.3 : Évolution de la longueur de Debye avec la concentration en PCP

Sur cette figure on observe une forte chute de la longueur de Debye-Huckel pour une concentration supérieure à 10^{-5} mol/L. C'est à dire à la limite des concentrations usuelles des molécules fluidifiantes en suspensions. Les concentrations d'équilibre dans le surnageant sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-5} mol/L, ce qui correspond à des portées comprises entre 5 et 7.5 nm. Cette portée est recalculée pour chaque expérience en fonction de la concentration de PCP

IV.2 Concentration ionique des suspensions adjuvantée en OPTIMA100

Tout comme avec le PCP, la concentration ionique des suspensions en présence d'OPTIMA100 est déterminée à partir des équilibres ioniques calculés à partir des constantes d'équilibre et en tenant compte des constantes de complexation du calcium sur les diphosphonates ainsi que de l'ionisation des molécules : Figure IV.4.

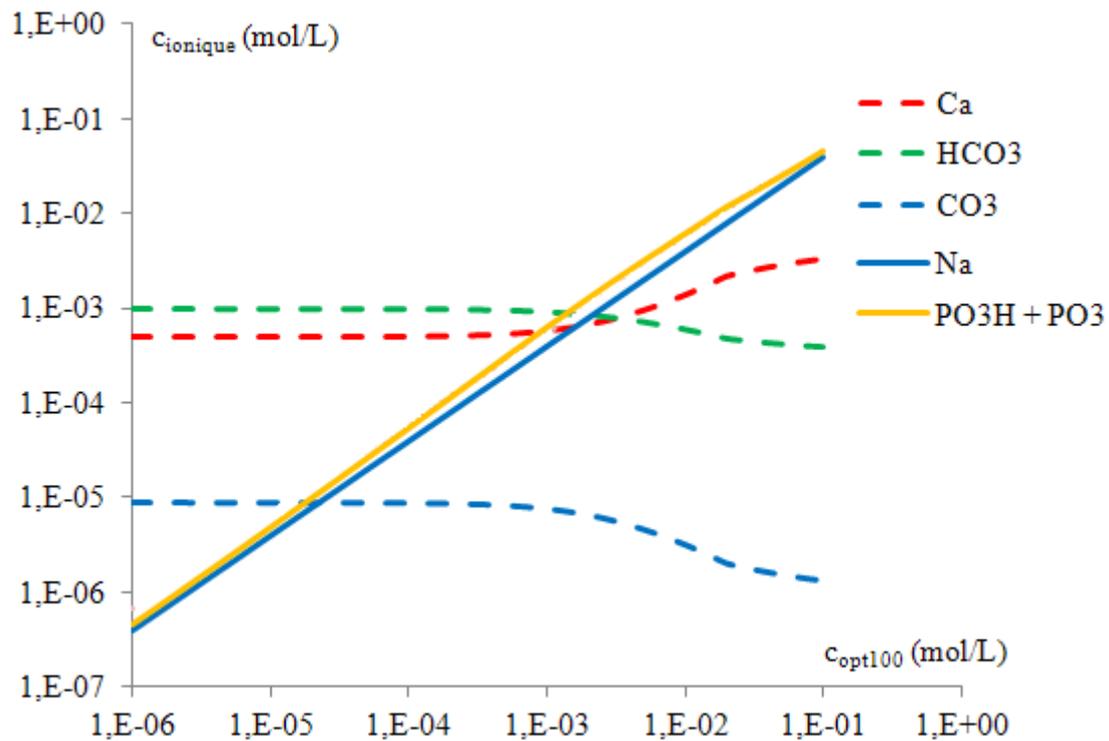


Figure IV.4 : Concentration des différents ions en fonction de la concentration en OPTIMA100

Ces concentrations d'ions permettent, comme dans le cas du PCP, de déterminer la force ionique des suspensions adjuvantées en OPTIMA100 ainsi que leur conductivité.

La conductivité d'une solution aqueuse de 20 g/l d'OPTIMA100 est $\sigma_{opt} = 0,22 \text{ S/m}$ pour un pH de 8,96. En l'absence de conductivité de la molécule d'OPTIMA on obtiendrait 0.117 S/m, on en déduit une conductivité molaire $\lambda = 6,8 \text{ mS.m}^2/\text{mol}$ pour les ions PO_3^{2-} et PO_3H^- . La conductivité de la suspension est alors donnée par :

$$\sigma = 11,9*[Ca^{2+}] + 5,01*[Na] + 34,98*[H^+] + 19,86*[OH] + 13,86*[CO_3^{2-}] + 4,45*[HCO_3^-] + 6,8*([PO_3^{2-}] + [PO_3H^-]) \quad (III-1)$$

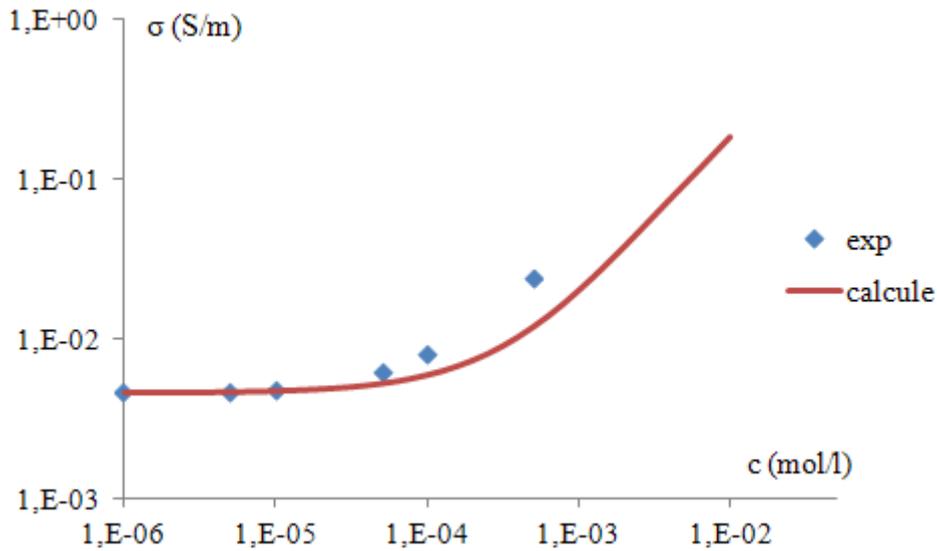


Figure IV.5 : Conductivité de l'OPTIMA100 en fonction de sa concentration

La comparaison entre l'expérience et la valeur calculée est reportée sur la Figure IV.5 avec un pH pour une solution d'OPTIMA100 relevé à 9 à la soude. L'accord est moins bon qu'avec le PCP, avec une sous estimation de la conductivité. La valeur calculée de la longueur de Debye Hückel sera donc probablement surévaluée ; cette dernière est reportée sur la Figure IV.6.

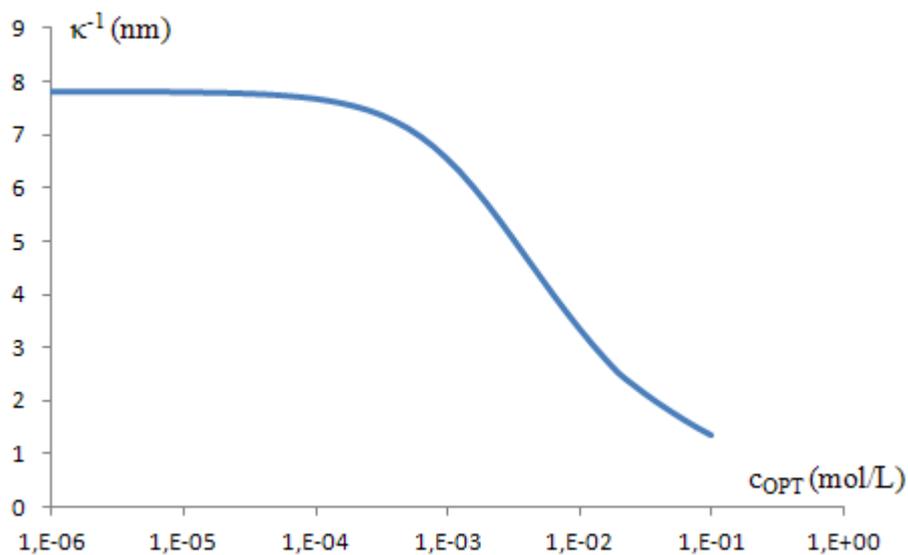


Figure IV.6 : Longueur de Debye Huckel en fonction de la concentration d'OPTIMA100

Les concentrations molaires d'OPTIMA100 utilisées sont comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} mole/l avec les microparticules et jusqu'à 10^{-2} mole/l avec les nanoparticules. On aura donc en fonction des concentrations une portée de la force de Debye-Huckel qui pourra varier entre 3 et 7,5nm.

Ces portées sont du même ordre que le rayon de giration des molécules indiquant que la répulsion électrostatique peut contribuer à la barrière répulsive, cependant, le potentiel ζ mesuré sur les particules en présence du fluidifiant reste faible (-10 mV en présence de PCP et +10,6 mV en présence d'OPTIMA de sorte que la contribution de la force électrostatique reste toujours bien inférieure à celle de la force stérique; elle sera néanmoins prise en compte lors des modélisations.

IV.3 Expériences de diffusion de lumière : Mise en évidence de l'effet dispersant des superplastifiants

Nous avons utilisé pour ces expériences un instrument de granulométrie laser, le Master sizer 2000 provenant de la société Malvern. Nous utiliserons également une sonde à ultrasons (Bioblock scientific Vibra cell) afin d'augmenter le pouvoir dispersant des fluidifiants, dans la suite nous qualifions ces suspensions d'ultra soniquée.

IV.3.1 Suspension de nanoparticules (forte agrégation)

Nous avons préparé pour cette expérience trois suspensions de même fraction volumique en particules : une non ultra soniquée, une ultra soniquée et la dernière ultra soniquée avec du fluidifiant. La fraction volumique initiale en particules est égale à $v = 0,1$ et pour la suspension adjuvantée la concentration en fluidifiant est $c_{\text{fluid}} = 5$ g/L.

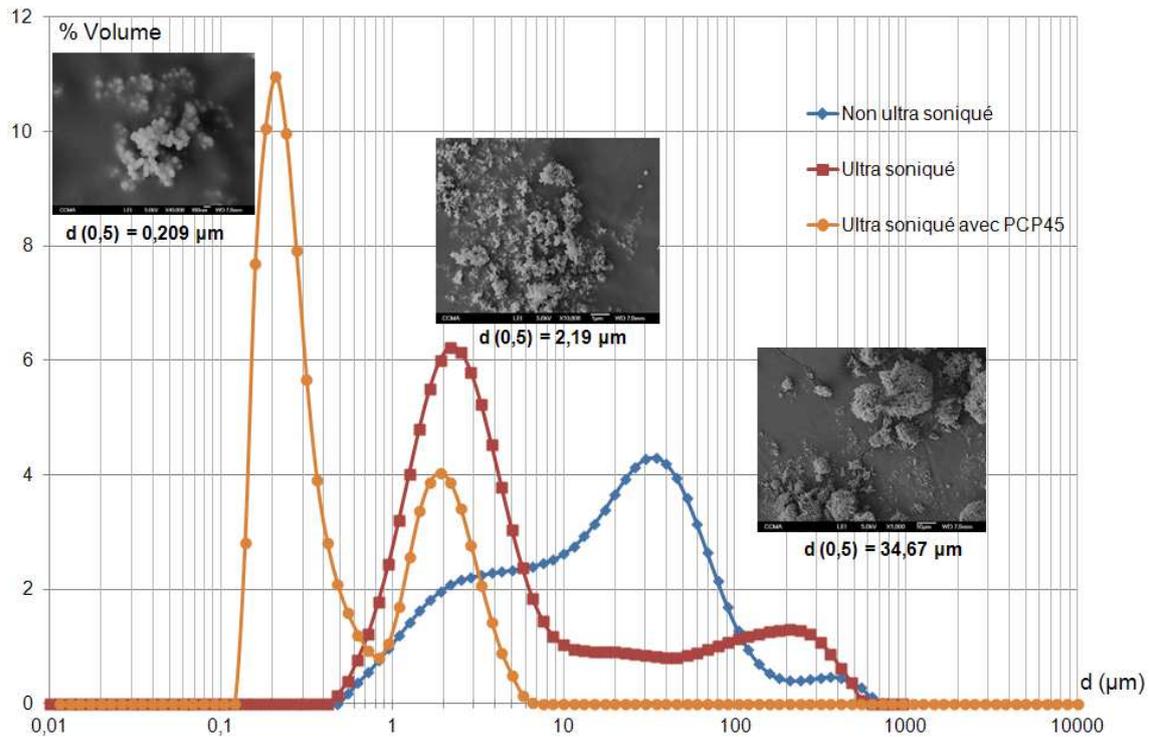


Figure IV.7: Distribution en taille d'une suspension de nanoparticules adjuvantée ou non (les photos sont illustratives mais ne correspondent pas aux distributions présentées)

La Figure IV.7 montre un effet désagglomérant important des particules par le fluidifiant PCP45. On divise la taille des entités mesurées par un facteur dix entre la suspension ultrasoniquée sans fluidifiant et celle ultrasoniquée en présence de fluidifiant. La sonication en présence de fluidifiant fait apparaître une nouvelle population de petits agrégats

Par contre en ultra soniquant sans fluidifiant, la population d'agrégats de nanoparticules initialement centrée autour de la taille de 30 µm diminue au profit de la population des agrégats de 2 µm mais ne descend pas plus bas.

IV.3.2 Suspensions de microparticules (faible agrégation)

Nous avons également mesuré l'effet de ce fluidifiant sur les suspensions de microparticules de CaCO₃. Dans ce cas nous avons préparé deux échantillons : le premier formé d'une suspension sans fluidifiant et ultra-soniquée et le second formé d'une suspension en présence de fluidifiant et ultra-soniquée.

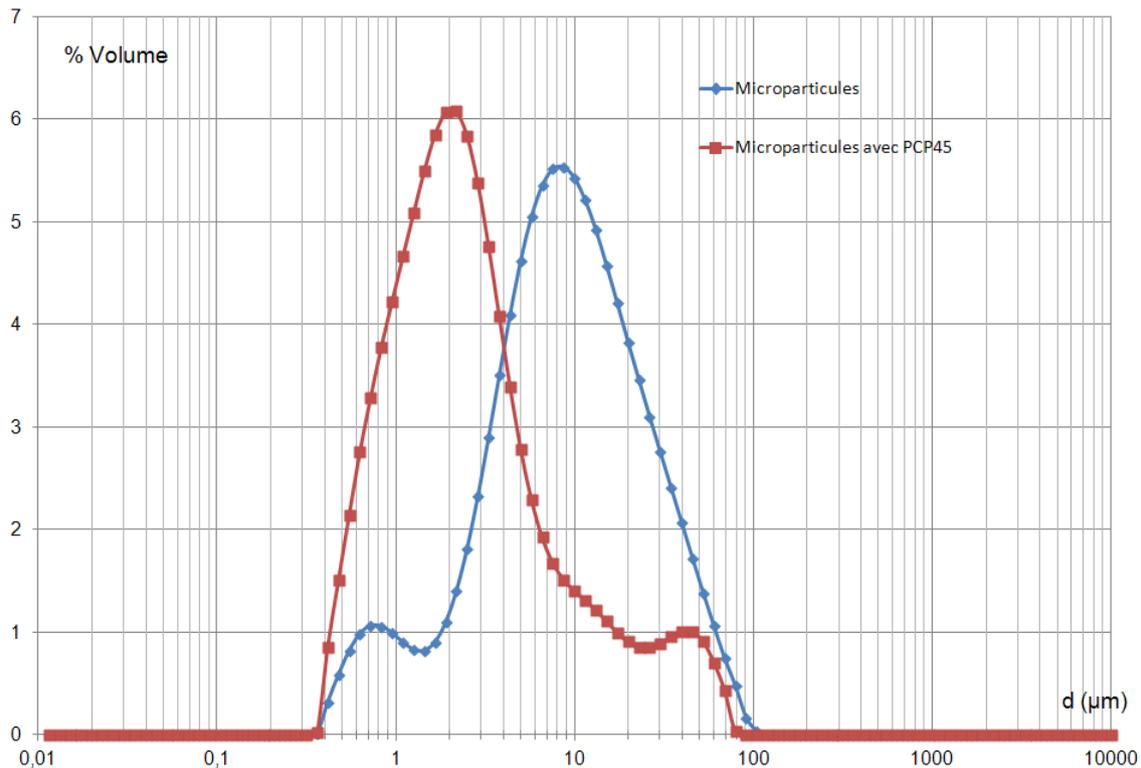


Figure IV.8 : Distribution en taille de suspensions adjuvantées ou non

La Figure IV.8 présentant les distributions de tailles de ces suspensions montre que l'effet dés-agglomérant sur ces particules est moins notable que sur les suspensions précédentes, il n'y a pas dans ce cas de « création » d'une nouvelle population de petites particules mais simplement un glissement du maximum de la distribution de taille. Ceci s'explique par le fait que ces particules ne forment pas d'agrégats fortement cohésifs contrairement aux nanoparticules

Ces deux figures (Figure IV.7 et Figure IV.8) mettent en évidence un des mécanismes de la fluidification des suspensions (de CaCO_3 ou de ciment) par les polyélectrolytes. Elles permettent quelque soit l'état initial d'agrégation du système (largement ou peu agrégé) de disperser les particules. Cette désagrégation diminue la fraction volumique effective de la suspension et donc sa viscosité.

En pratique tous les fluidifiants n'ont pas la même efficacité. Nous allons comparer sur cette expérience de distribution de tailles, un PCP et l'OPTIMA100.

IV.3.3 Comparaison PCP45 et OPTIMA100 sur les nanoparticules

Nous comparons l'OPTIMA100 et le PCP45 sur des suspensions de nanoparticules où l'effet désagglomérant est le plus notable.

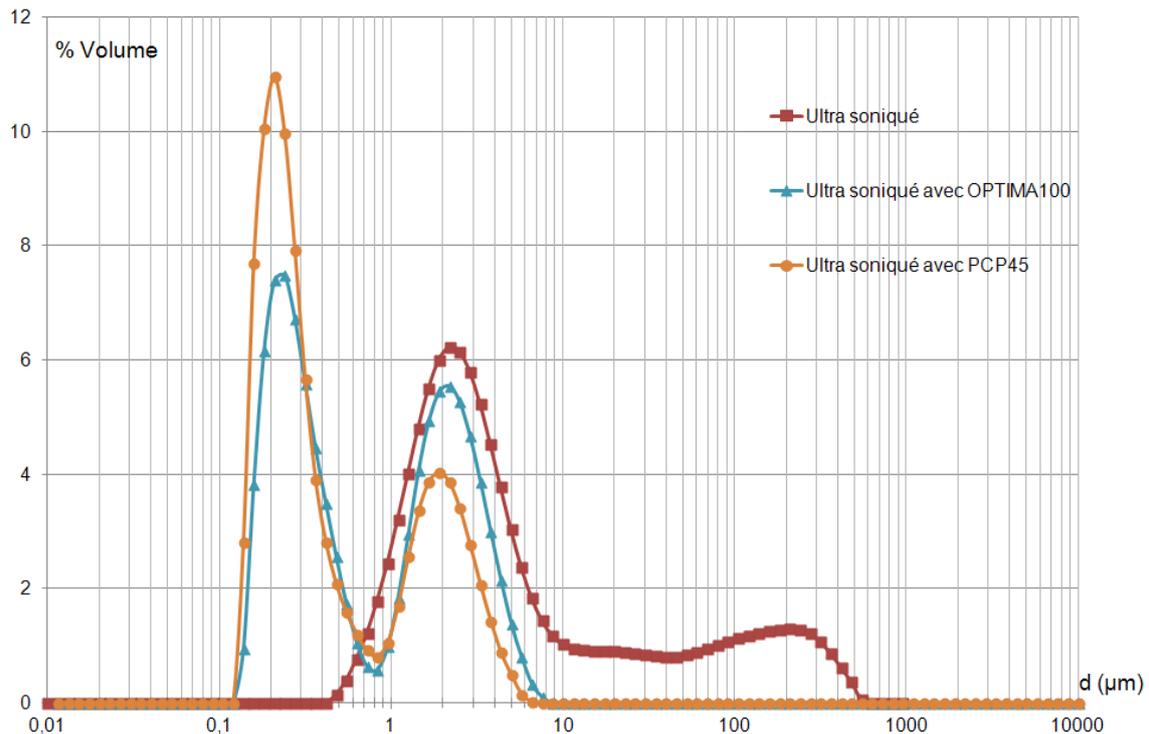


Figure IV.9 : Distribution en taille de suspensions adjuvantées ou non

Sur la Figure IV.9 on a représenté trois distributions de tailles, les carrés rouges concernent une suspension ultra soniquée sans additif ; la courbe symbolisée par des triangles bleus une suspension ultrasoniquée avec de l'OPTIMA100 et la courbe orange une suspension ultrasoniquée adjuvantée en PCP45.

On voit que les distributions de particules des suspensions adjuvantées en PCP45 et en OPTIMA100 sont assez voisines, indiquant que ces deux molécules désagrègent de la même façon en présence d'ultrasons.

Cette dernière expérience montre que les deux molécules ont une efficacité désagglomérante voisine avec un petit avantage pour le PCP45. Or les expériences de rhéologie et de sédimentation menées au laboratoire et en pratique sur le terrain (béton)

donnent un large avantage à l'OPTIMA100 par rapport au PCP45, chose que l'on ne peut expliquer par ces expériences de dés-agglomération sous ultrasons.

Outre l'utilisation d'ultrasons, la grande différence entre ces expériences et le domaine d'utilisation pratique des fluidifiants réside dans la fraction volumique en particules des suspensions. Nous nous intéresserons par la suite à la comparaison de leur effet sur des suspensions concentrées mais auparavant nous allons quantifier l'adsorption des molécules sur les deux types de particules de CaCO_3 étudiées.

Les isothermes d'adsorption permettent de comparer l'affinité de différentes molécules pour une même surface en donnant la quantité maximale de molécules qu'il est possible d'adsorber. Couplées à des grandeurs rhéologiques elles permettent de mettre en évidence le lien entre adsorption et diminution de viscosité et de contrainte seuil des suspensions.

En modélisant ces isothermes on peut également remonter aux énergies d'adsorptions, donc à l'intensité des liaisons entre les fonctions d'ancrages des molécules sur la surface. Il est aussi possible de mettre en évidence la différence entre molécules de fluidifiant adsorbées et celles qui sont simplement précipitées en présence de certains ions présents dans la suspension.

IV.4 Isothermes d'adsorption

IV.4.1 Isothermes d'adsorption en statique

Dans cette partie nous nous intéressons à la quantification du fluidifiant adsorbé sur les surfaces des particules. Pour cela nous utiliserons un appareil qui permet de mesurer la matière organique d'un échantillon liquide : le Carbone Organique Total : TOC- V_{CSH} Shimadzu. Le TOC fonctionne par combustion de l'échantillon à une température de 680°C . A cette température la matière organique ou inorganique se transforme en CO_2 et une cellule infrarouge permet de la mesurer. Pour les mesures de concentration de fluidifiants, il est nécessaire de réaliser une courbe d'étalonnage entre la concentration de CO_2 (mesurée par le TOC) et la concentration des fluidifiants en solution (g/l). A

titre d'exemple, la Figure IV.10 montre trois courbes d'étalonnages réalisées sur le PCP45 en solutions aqueuses. On notera la bonne reproductibilité. (De la même manière, des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour les autres fluidifiants étudiés).

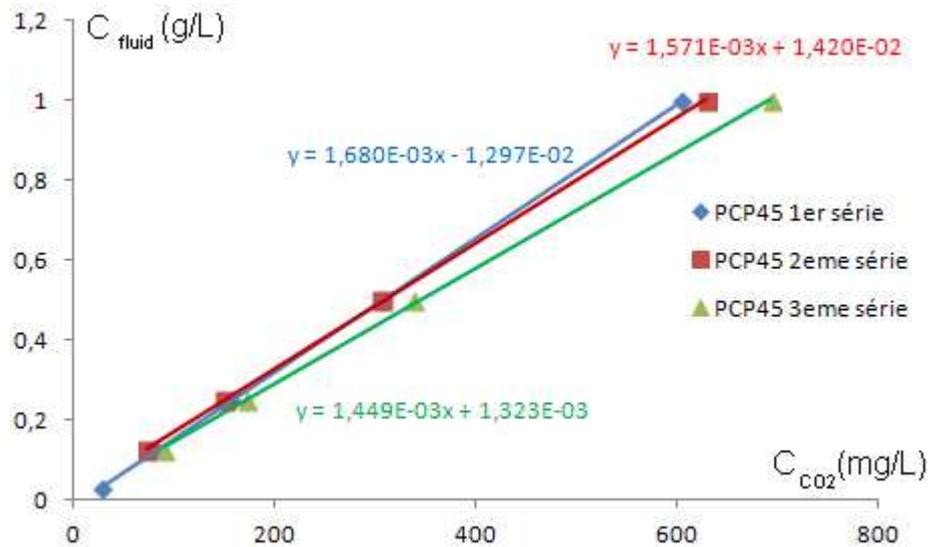


Figure IV.10: Courbes d'étalonnages du PCP45 pour le TOC

La procédure pour réaliser les isothermes d'adsorptions consiste à préparer une série de cinq suspensions ayant les mêmes fractions volumiques en particules de $CaCO_3$ mais des concentrations en fluidifiants différentes. Les suspensions sont préparées douze heures avant l'analyse afin de laisser au système le temps de s'équilibrer : concentration d'ions, cinétique d'adsorption etc... Au bout des douze heures les suspensions sont centrifugées et « l'analyse TOC » s'effectue sur le surnageant (sans particules). Connaissant la concentration initiale en fluidifiant, c_{init} (g/L), au sein des suspensions et mesurant la concentration restante dans la phase liquide, concentration à l'équilibre, c_{eq} (g/L), on détermine la concentration de fluidifiant adsorbée, notée c_{ads} (molécules/m²).

IV.4.2 Modélisation des isothermes : Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est le plus simple des modèles d'adsorption, il a été développé pour modéliser l'adsorption de molécules de gaz sur une surface. L'adsorption est supposée s'effectuer selon une monocouche. Dans le cas de l'adsorption des macromolécules ce modèle est intéressant pour déterminer l'ordre de grandeur des

énergies d'adsorptions entre les macromolécules et la surface. L'hypothèse principale selon laquelle l'adsorption s'effectue selon une monocouche est respectée comme nous le verrons dans la suite.

La modélisation de l'adsorption consiste en général à écrire un équilibre entre les concentrations de molécules libres $[C_{fluid}]$ et celles adsorbées $[C_{ads}]$ sur la surface de la façon suivante :

$$\frac{d C_{ads}}{dt} = k_a [C_{plat}] - C_{ads} [C_{fluid}] - k_d C_{ads} \quad (III-3)$$

Où $[C_{plat}]$ est la concentration de fluidifiant maximale adsorbée c'est-à-dire la concentration totale de sites disponibles pour l'adsorption. L'adsorption est proportionnelle à la concentration de sites encore disponibles sur la surface multipliée par la concentration de molécules libres et la désorption est proportionnelle à la concentration de molécules adsorbées. La constante d'équilibre $K = k_a/k_d$ est l'inverse de la constante régissant les équilibres chimiques (cf section II-5). A l'équilibre la dérivée est nulle et on obtient l'équation de Langmuir :

$$C_{ads} = [C_{plat}] \left(\frac{K [C_{fluid}]}{1 + K [C_{fluid}]} \right) \quad (III-4)$$

Cette équation peut également s'obtenir en égalant les potentiels chimiques de la molécule adsorbée et la molécule libre : $\mu_{ads} = \mu_{fluid}$. En prenant l'approximation de gaz parfait pour la molécule dans la phase fluide et en introduisant l'énergie d'adsorption, ϵ , et l'entropie liée au nombre de sites disponibles sur la surface, l'égalité des potentiels chimiques conduit à la même équation que (III-4) avec pour K la valeur suivante :

$$K = \left[\frac{h^2}{2\pi m k_B T} \right]^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\epsilon}{k_B T}} \quad (III-5)$$

IV.4.3 Isothermes d'adsorption sur les microparticules

Afin d'avoir des isothermes d'adsorptions reproductible il est nécessaire d'utiliser une grande masse de particules car elles développent que peu de surface ($S_{\text{specifique}} < 1 \text{ m}^2/\text{g}$).

Les isothermes sont réalisées sur 5g de carbonates de calcium.

Ces cinq grammes de particules sont dispersées dans 25 g d'une solution de fluidifiant (de concentration connue), la fraction volumique de la suspension est égale à 0,07.

L'isotherme d'adsorption peut être analysée en deux parties :

- Une première partie où la quantité de molécules adsorbées est linéaire avec la concentration de molécules à l'équilibre : une majorité de molécules introduites est adsorbée. La pente à l'origine des isothermes donne une information sur l'affinité de la molécule pour la surface. Malheureusement c'est la partie la plus difficile à obtenir expérimentalement. Il est très difficile d'arriver à différencier la faible quantité de molécules restantes dans le surnageant des différentes impuretés apportées par l'eau et le carbonate de calcium lui-même. L'eau ultra pure que nous utilisons a une concentration organique d'une dizaine de mg/L de CO_2 et le carbonate dispersé dans cette eau plutôt une trentaine de mg/L de CO_2 . Ces quantités ne sont pas négligeables sur les premiers points de l'isotherme.
- Une seconde partie concernant les fortes concentrations de fluidifiant, la relation c_{ads} en fonction de c_{eq} n'est plus linéaire mais tend vers une valeur limite. Cette partie donne une information sur la saturation de la surface des particules, elle permet de déterminer la quantité maximale de fluidifiant adsorbée.

IV.4.3.1 Les différents PCP

Nous comparons dans ce paragraphe les isothermes d'adsorption des différents PCP étudiés. Les quantités de molécules adsorbées, en fonction de la longueur de la chaîne et du taux de greffage, ont été largement étudiées [Flatt et Houst., 2001] ; [Hamada et al., 2000] mais il nous a paru utile de les quantifier dans le but de mieux connaître l'état de surface de nos systèmes et ainsi, de mieux comprendre l'effet fluidifiant de ces

macromolécules sur les suspensions de carbonate de calcium. La Figure.IV.11 présente les isothermes d'adsorption exprimés en nombre de segments adsorbés par nm^2 de surface du PCP17, 45 et 114 réalisés avec le protocole détaillé plus haut.

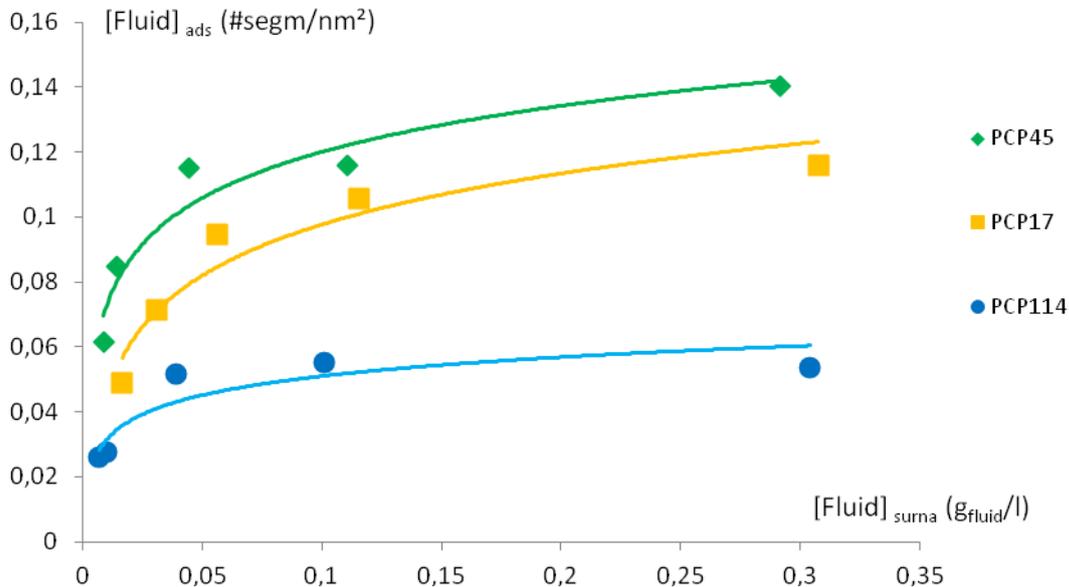


Figure.IV.11 : Isothermes d'adsorptions des différents PCP sur les microparticules

Sur cette figure on observe que le nombre de segments adsorbés par nm^2 diminue en fonction de la longueur de la chaîne de POE : comparaisons entre le PCP45 et le PCP 114. Ceci s'explique par un phénomène d'encombrement, effectivement un segment de PCP114 va prendre davantage de place qu'un segment de PCP45 mais également par le fait que le POE est soluble dans l'eau ce qui crée un mécanisme qui s'oppose à l'adsorption.

Concernant le PCP17, on voit qu'un PCP ayant une chaîne de 17 motifs présente une adsorption moins importante qu'une molécule ayant 45 motifs par chaîne. Ici c'est l'accessibilité des fonctions carboxylates qui est réduite dans le PCP 17 car il y a en moyenne 2.5 carboxylates entre 2 chaînes contre 4 pour le PCP45. Ceci peut expliquer la plus forte densité en segments adsorbés de PCP45 par rapport au PCP17 bien qu'il ait une longueur de chaîne POE plus grande.

IV.4.3.2 Le squelette méthacrylate seul (sans greffons POE)

Afin de confirmer notre interprétation sur la longueur de la chaîne et la quantité adsorbée, nous avons réalisé l'isotherme d'adsorption du squelette méthacrylate seul sans greffons POE. La Figure.IV.12 montre cette isotherme d'adsorption exprimée en nombre de segment par nanomètre carré. Un segment possède quatre fonctions carboxylates, sa masse molaire est de $4 * 85 = 340$ g/mol.

Comparativement à la Figure.IV.11, la quantité adsorbée des molécules du squelette sur le CaCO_3 est beaucoup plus grande : $c_{\text{ads plateau}} = 1,5$ seg / nm^2 . Cette constatation renforce ce que l'on a remarqué précédemment sur les PCP45 et 114, à savoir que la concentration adsorbée est une fonction inverse de la longueur de la chaîne.

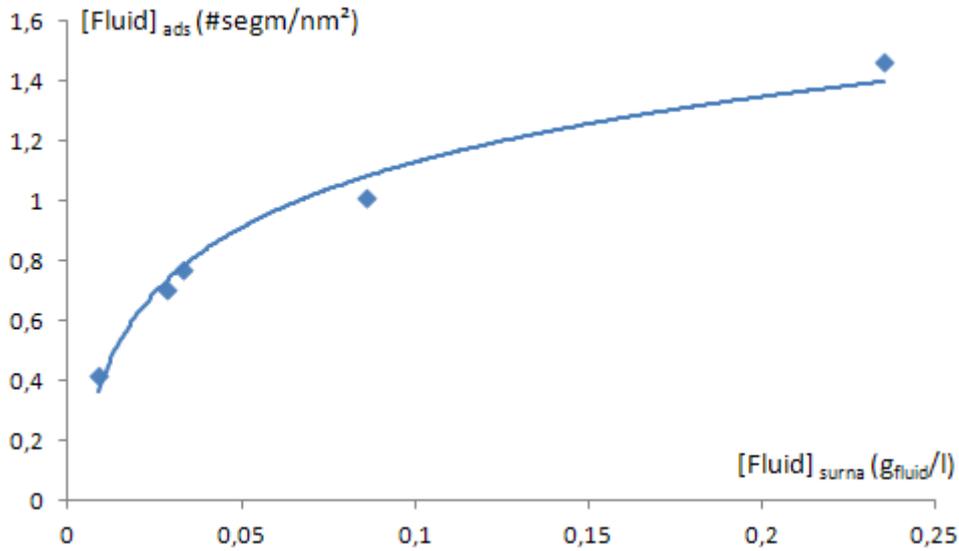


Figure.IV.12 : Isotherme d'adsorption du squelette méthacrylate des PCP sur les microparticules

La Figure IV.13 présente les quantités de fluidifiant adsorbé (#segments/ nm^2) (axe des ordonnées gauche) ainsi que les quantités de fluidifiants initialement introduites dans la suspension ($\text{g}_{\text{fluid}} / \text{g}_{\text{CaCO}_3}$) (axe des ordonnées droit) au maximum de l'adsorption en fonction de la longueur des chaînes POE des PCP.

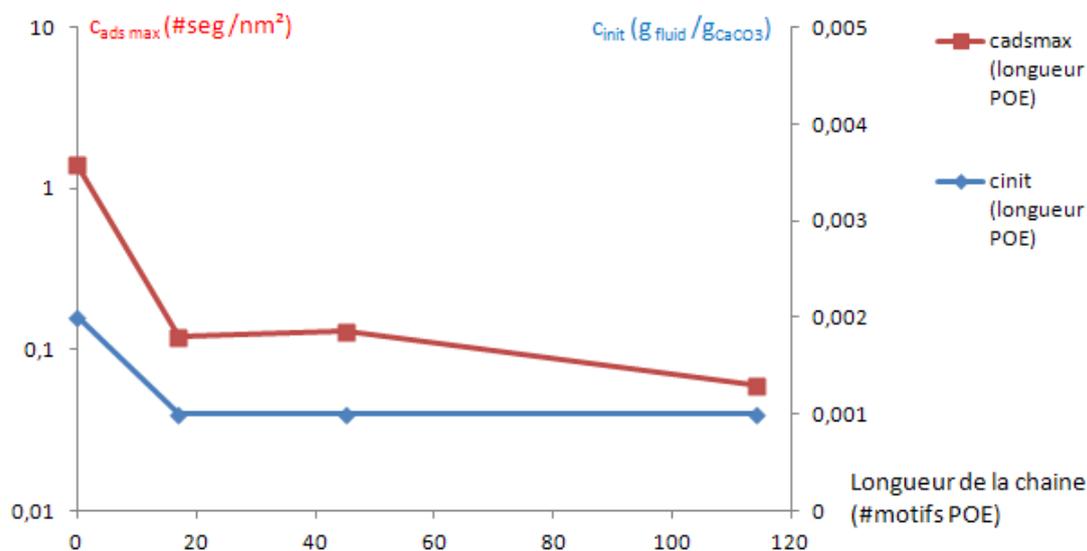


Figure IV.13: Adsorption maximale en fonction du nombre de greffons POE

La courbe rouge sur la Figure IV.13 montre que l'introduction de quelques greffons POE sur le squelette méthacrylate diminue l'adsorption d'un facteur dix, les greffons venant prendre la place des fonctions carboxylates l'adsorption est alors plus difficile. De plus le fait d'avoir un greffon POE hydrophile contribue à ce que l'adsorption diminue car ces greffons vont avoir tendance à « tirer » les molécules vers le solvant [Flatt & Houst., 2001] ; [Hamada et al., 2000]. En augmentant encore la longueur de la chaîne, l'adsorption est d'abord stable jusqu'à une longueur de greffons de 45 motifs et ensuite décroît de nouveau au delà de 45 motifs. Mis à part le squelette méthacrylate (longueur de la chaîne POE égale à 0), la quantité de fluidifiant introduite initialement dans les suspensions au maximum de l'adsorption est quand à elle identique quelque soit la longueur des chaînes POE (courbe bleue de la Figure IV.13).

Cependant, nous avons vu et il est connu que les ions calcium complexent fortement le méthacrylate jusqu'à la précipitation de ce dernier. Il est alors possible qu'une quantité mesurée comme adsorbée soit en fait seulement précipitée.

Nous voyons que cette seule information de quantité adsorbée n'est pas suffisante pour déterminer l'efficacité d'une molécule fluidifiante car d'autres paramètres entrent en jeu comme l'énergie d'adsorption, l'affinité de la chaîne pour le solvant et la capacité des molécules à rester en solution sans précipitation.

IV.4.4 Comparaison des isothermes d'adsorption du PCP45 et de l'OPTIMA100

Les Figure.IV.14 et Figure IV.15 montrent les isothermes d'adsorptions du PCP45 et de l'OPTIMA100.

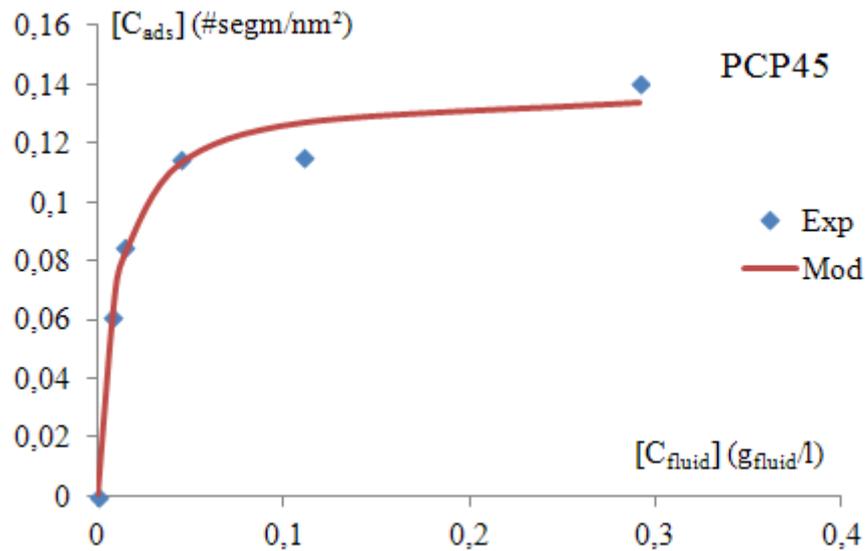


Figure.IV.14: Isotherme d'adsorption du PCP45 modélisé par Langmuir

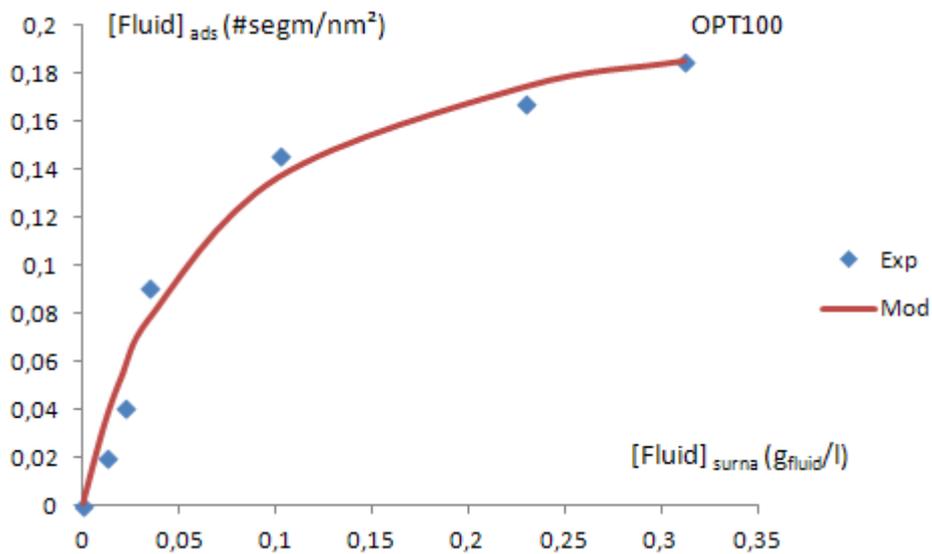


Figure IV.15 : Isotherme d'adsorption de l'OPTIMA100 modélisé par Langmuir

Sur ces deux courbes les points bleus sont des données expérimentales et le trait rouge la modélisation par l'isotherme de Langmuir.

Ces deux molécules ont une masse molaire de segment voisine ($M_{w \text{ seg optima100}} = 2200$ g/mol et $M_{w \text{ seg pcp45}} = 2335$ g/mol) ce qui en font des molécules comparables en terme de segments adsorbés par nm^2 . On voit que le plateau de saturation de l'adsorption est beaucoup plus important pour l'OPTIMA100 que pour le PCP45. Cette différence d'adsorption peut s'expliquer par la taille de la molécule : l'OPTIMA100 étant bien plus petite que le PCP45, il s'adsorbe plus facilement. Un autre effet qui explique cette différence est le fait que l'adsorption se fait par interaction avec les ions calcium sur la surface [Neuville., 2007] et que comme nous l'avons vu dans la partie II.5.2, les fonctions d'ancrage de l'OPTIMA100, les phosphonates, sont deux fois plus complexant envers les ions calciums que les carboxylates du PCP45. Ces deux raisons expliquent pourquoi il y a davantage de segments adsorbés d'OPTIMA100 que de PC45.

La modélisation de Langmuir donne un bon accord avec les points expérimentaux. Nous regroupons les paramètres de la modélisation dans le Tableau 9 permettant de commenter l'énergie d'adsorption des différentes molécules.

| | $[C_{\text{fluid init}}]$ (g _{fluid} /g _{CaCO3}) | K | $[C_{\text{plat}}]$ (#seg/nm ²) | ϵ/kT | Type d'ancrage |
|---------------|---|-------|---|---------------|-------------------------------|
| PCP17 | 0,001 | 42,7 | 0,127 | 39 | COO ⁻ |
| PCP45 | 0,001 | 101 | 0,139 | 39 | COO ⁻ |
| PCP114 | 0,001 | 110,3 | 0,059 | 42 | COO ⁻ |
| OPT100 | 0,002 | 15,5 | 0,23 | 40 | PO ₃ ²⁻ |

Tableau 9 : Énergie d'adsorption des différents fluidifiants

Sur ce tableau, au sujet de l'énergie d'adsorption ϵ/kT , on ne voit pas de différences entre les molécules si l'on considère la macromolécule dans son ensemble : les énergies d'adsorptions ϵ sont toutes aux alentours de 40 kT.

Cependant si l'on regarde l'énergie d'adsorption par fonction d'ancrage, les résultats sont différents. En effet l'OPTIMA100 n'a que deux fonctions d'ancrages alors que le PCP45 en a 40. On a alors par fonction d'ancrage une énergie de 20 kT pour l'OPTIMA100 et de 1 kT pour le PCP45. En pratique on ne sait pas quel est le nombre de sites du squelette du PCP45 qui vont effectivement participer à l'ancrage, mais il est

fort probable que l'énergie d'adsorption est distribuée sur plusieurs carboxylates, ce qui peut faciliter sa désorption en présence d'un écoulement ou de friction entre particules par rapport à l'OPTIMA100.

Parmi ces molécules, on note que le PCP45 et l'OPTIMA100 présentent la plus grande adsorption sur le carbonate de calcium. Le PCP17 s'adsorbe également en quantité mais compte tenu de la faible longueur des chaînes POE nous verrons que l'effet rhéologique est moindre que celui du PCP45 ou du PCP114. Les deux molécules que nous étudierons plus en détail dans les parties suivantes sont le PCP45 et l'OPTIMA100. De plus, elles ont quasiment la même longueur de chaîne POE.

IV.4.5 Étude de la précipitation des macromolécules en présence de CaCO₃

La complexité des systèmes étudiés, grosses molécules chargées, sensibles à l'environnement ionique, peut conduire à un mode d'adsorption très différent du simple modèle de Langmuir d'un gaz sur une surface. Nous allons dans cette partie voir l'influence de la précipitation des molécules fluidifiantes (via les ions de la suspension: Ca²⁺, CO₃²⁻, OH⁻, HCO₃⁻) sur l'adsorption. Cette étude est centrée sur la réalisation d'une expérience qui consiste à vérifier que l'adsorption est proportionnelle à la surface des particules. La molécule fluidifiante utilisée pour cela est le PCP45.

En supposant que l'adsorption s'effectue de façon uniforme sur la surface du CaCO₃ on peut vérifier, à partir de l'isotherme d'adsorption, que la quantité maximale de fluidifiant adsorbé correspond à une monocouche de molécules. En prenant le rayon de giration du PCP45, R_{g pc45} = 5,32 nm, la surface occupée par une molécule est alors :

$$S_{\text{molécule}} = \pi * R_{g \text{ pc45}}^2 = 8,9 * 10^{-17} \text{ m}^2$$

Le plateau donné par l'extrapolation de l'isotherme correspond à 1,2 * 10¹⁶ molécules de PCP45 par gramme de CaCO₃ soit une surface recouverte de :

$$S_{\text{recouverte}} = 1,2 * 10^{16} * 8,9 * 10^{-17} = 1,06 \text{ m}^2 / \text{g}$$

Or d'après la mesure de surface spécifique par BET on trouve une surface de 0,88 m²/g. Cela montre que le PCP45 s'adsorbe sur le CaCO₃ en recouvrant toute sa surface selon une monocouche ou que, du moins, il présente une surface de couverture de l'ordre de grandeur de la surface spécifique des particules.

Le Tableau 10 regroupe la surface recouverte par les différents PCP sur les microparticules en tenant compte des rayons de giration mesurés dans la partie II.6. Dans ce tableau est également présentée l'adsorption du PCP45 sur les nanoparticules.

| | S _{sp} (m ² /g) | | S _{sat} (m ² /g) | |
|-----------------|-------------------------------------|-----------|--------------------------------------|-----------|
| | BET | | TOC | |
| | | PCP17 | PCP45 | PCP114 |
| Nanoparticules | 21 ± 0,09 | | 22 ± 1 | |
| Microparticules | 0,88 ± 0,09 | 0,7 ± 0,2 | 1,2 ± 0,2 | 1,1 ± 0,2 |

Tableau 10 : Comparaison surface spécifique des particules et couverture des molécules

On remarque que pour l'ensemble des molécules sur les deux types de particules, la surface couverte à la saturation de l'adsorption, S_{sat} (m²/g), est du même ordre de grandeur que la surface spécifique développée par les particules, S_{sp} (m²/g) : L'adsorption s'effectue donc selon une monocouche. Pour l'OPTIMA100 cependant le même calcul pour déterminer la surface couverte donne une couverture des molécules de 2,3 m²/g soit plus de deux fois la surface spécifique des particules. On peut expliquer cette constatation de deux façons, soit cette molécule forme une bicouche à la surface ; soit, du fait du fort encombrement des molécules à la surface des particules, ces molécules sont plus étirées qu'en solution et ont ainsi un taux de couverture plus faible que celui estimé.

De façon à bien mettre en évidence la dépendance de l'adsorption avec la surface disponible nous avons réalisé une isotherme d'adsorption en faisant varier la masse de CaCO₃. Dans ce cas, si effectivement la masse de fluidifiant adsorbée dépend de la surface de CaCO₃, la masse adsorbée s'exprime de la manière suivante :

$$m_{\text{ads}} = K * m_{\text{CaCO}_3}$$

Avec m_{ads} : masse de fluidifiant adsorbée (en g); K une constante et m_{CaCO_3} la masse de carbonate de calcium (en g).

Le protocole expérimental est le même que pour la détermination des isothermes d'adsorptions précédentes sauf que, dans ce cas, c'est la masse de carbonate de calcium que nous faisons varier et non la quantité de molécules fluidifiantes.

Cinq échantillons ont été réalisés avec la même quantité de solution de fluidifiant correspondant à la saturation de la plus grande masse de carbonate de calcium : 15 g dans ce cas. Les autres échantillons sont alors en excès de fluidifiant. Les quantités de liquide et de solide pour la préparation des tubes de centrifugation sont données dans les deux premières colonnes du Tableau 11.

| $m_{\text{sol fluid } c=0,058\% \text{wt}}$ | m_{CaCO_3} | $[\text{Fluid}]_{\text{init}}$ | $[\text{Fluid}]_{\text{eq}}$ | $[\text{Fluid}]_{\text{ad}}$ |
|---|---------------------|---------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| g | g | gfluid/gCaCO₃ | g/L | #seg/nm² |
| 51,8 | 0,4 | 0,075 | 0,51 | 2,17 |
| 51,8 | 2,5 | 0,012 | 0,52 | 0,30 |
| 51,8 | 5 | 0,006 | 0,50 | 0,20 |
| 51,8 | 10 | 0,003 | 0,46 | 0,16 |
| 51,8 | 15 | 0,002 | 0,41 | 0,15 |

Tableau 11: Évolution de l'adsorption en fonction de la masse de particules

Dans ce tableau on remarque que la quantité de fluidifiant qui reste à l'équilibre (i.e. qui ne s'adsorbe pas) décroît avec la masse de carbonate de calcium et que la quantité de fluidifiant adsorbé par nm² après une grosse chute reste quasiment constante.

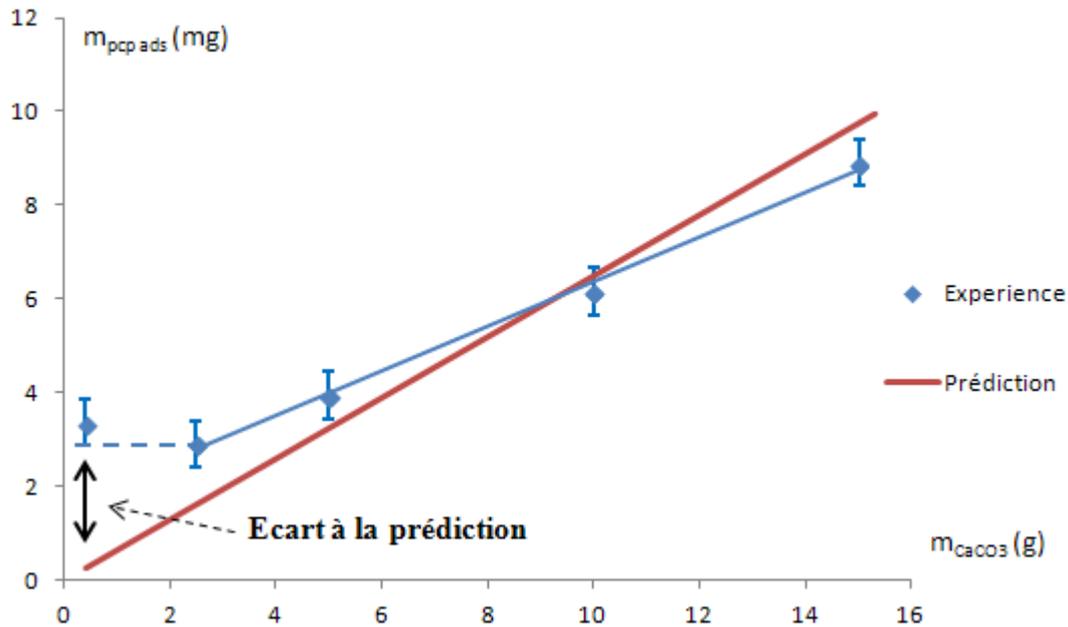


Figure.IV.16: Masse de PCP45 adsorbée en fonction de la masse de carbonate de calcium

Sur la Figure.IV.16 nous avons tracé en rouge la masse adsorbée en fonction de la masse de $CaCO_3$ si l'adsorption ne dépendait que de la surface disponible. En bleu, l'expérience réalisée dans les conditions expérimentales décrites ci dessus.

On constate que la dépendance de la quantité de fluidifiant adsorbé est bien linéaire avec la masse de $CaCO_3$ mais ne tend pas vers zéro avec la masse de $CaCO_3$. On attribue cette différence à une précipitation des molécules fluidifiantes. On mesure dans ce cas une partie qui n'est pas réellement adsorbée mais simplement déposée sur la surface lors de la centrifugation.

On remarque que lors de cette expérience la concentration de fluidifiant adsorbé sur 5g de $CaCO_3$ est de 0,2 seg/nm² et sur l'isotherme d'adsorption précédente (Figure.IV.11 et Tableau 9) la valeur maximale de l'adsorption était de 0,14 seg / nm² (Tableau 9) pour la même masse de carbonate de calcium, alors pourquoi cette différence ?

- L'excès de fluidifiant entraîne un excès d'adsorption ? Pourtant l'adsorption est bien modélisée par l'isotherme de Langmuir qui implique la saturation de la surface par une monocouche.
- Ou alors le fait que les proportions en liquide ne soient pas les mêmes entre les deux expériences ? Dans la première on a 25 g de liquide, $\Phi_v = 0,073$, et dans la seconde 51,8 g de liquide soit $\Phi_v = 0,037$.

C'est ce deuxième point que nous allons tester dans le paragraphe suivant ; le fait que plus la fraction volumique est petite plus l'adsorption est grande.

IV.4.5.1 Influence de la fraction volumique sur l'adsorption maximale

Dans cette partie, nous allons regarder la dépendance de l'adsorption par rapport à la fraction volumique des suspensions.

Cette expérience a été réalisée en faisant varier la masse d'eau dans les suspensions en conservant cette fois-ci la masse de CaCO_3 et la masse initiale en fluidifiant (exprimée par rapport au CaCO_3) identique pour toutes les expériences, respectivement 2,5g et $C_{\text{init}} = 0,002 \text{ g}_{\text{fluid}}/\text{g}_{\text{CaCO}_3}$ (concentration au plateau). Ici seule la quantité d'eau change.

La Figure.IV.17 représente la masse de PCP adsorbée en fonction de la fraction volumique de particules.

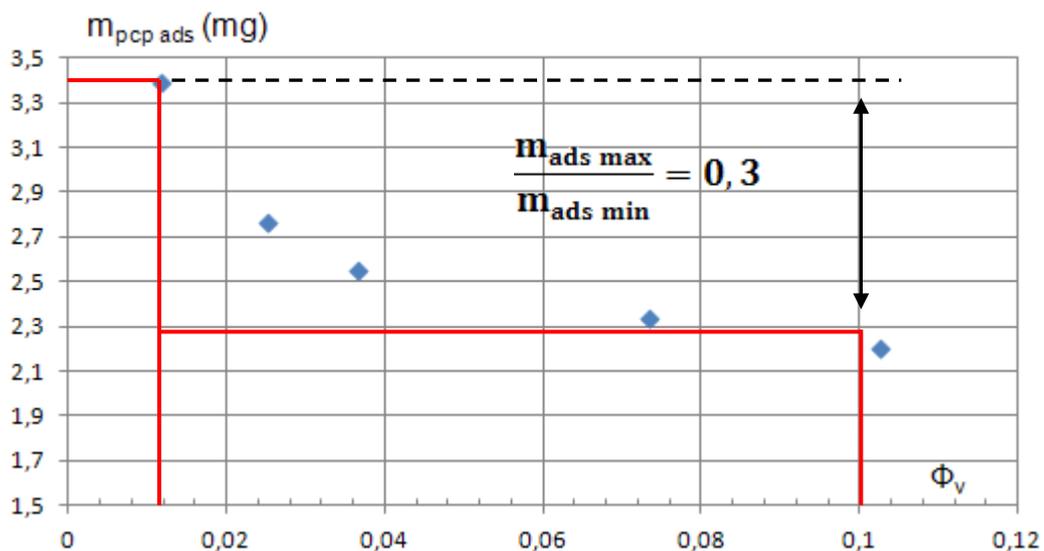


Figure.IV.17 : Masse adsorbée en fonction de la fraction volumique

Sur cette figure on observe qu'effectivement la masse de fluidifiant adsorbée dépend de la fraction volumique en particules avec une décroissance avec l'augmentation de cette dernière. Ceci est en accord avec le deuxième point de la remarque précédente mais n'est pas en accord avec la modélisation de Langmuir qui veut que plus la concentration en fluidifiant à l'équilibre est grande plus l'adsorption est importante.

Cette dépendance s'explique par la précipitation des molécules fluidifiantes à cause des différents ions présents dans la suspension (chose que la théorie de Langmuir ne prend pas en compte). Effectivement la concentration en ions étant identique pour toutes les suspensions, une plus grande quantité d'eau implique un nombre d'ions plus important par rapport au nombre de molécules de fluidifiant qui reste constant, et donc une précipitation plus importante des molécules de fluidifiant par les ions.

Pour la fraction volumique la plus élevée $\phi_v = 0,1$ le rapport $[\text{HCO}_3^-] / [\text{OE}] = 0,08$; on se trouve juste au dessus du rapport critique de précipitation des POE par les ions (rappel : $([\text{HCO}_3^-] / [\text{OE}])_{\text{critique}} = 0,06$), il doit alors y avoir une certaine quantité de PCP précipité ; pour la plus petite fraction volumique le rapport est cette fois ci de $[\text{HCO}_3^-] / [\text{OE}] = 0,8$ soit dix fois supérieur au rapport critique de précipitation, la précipitation des POE est complète.

Dans l'expérience Figure.IV.16 le fait de faire varier la masse de carbonate de calcium sans modifier la masse de liquide entraine une variation de la fraction volumique. L'écart observé entre la prédiction et l'expérience pour la plus petite masse de particules peut en partie s'expliquer par ce que l'on vient d'observer sur la Figure.IV.17, qu'à faible fraction volumique l'adsorption est plus importante a cause de la précipitation.

En prenant la variation de la fraction volumique des expériences présentées sur la

Figure.IV.17 entre $[0,01 ; 0,1]$ nous obtenons un rapport de masse adsorbée maximale sur masse adsorbée minimale d'environ 30%. En retranchant ces 30% sur le premier point des Figure.IV.16 nous obtenons un meilleur accord entre la prédiction et l'expérience. Le résultat est présenté sur la Figure.IV.18.

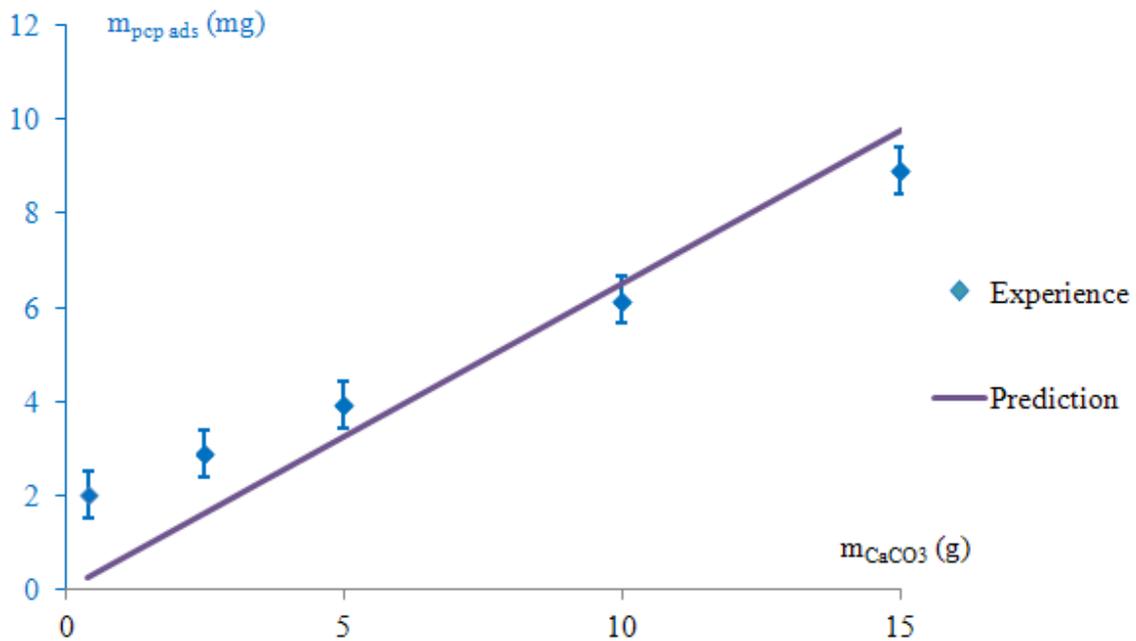


Figure.IV.18 : Dépendance de l'adsorption du PCP45 à la masse de $CaCO_3$

La différence d'adsorption entre la prédiction et l'expérience pour la plus petite masse de $CaCO_3$ s'explique par la précipitation des molécules sous l'action des différents ions présents en solution comme les Ca^{2+} ou les HCO_3^- .

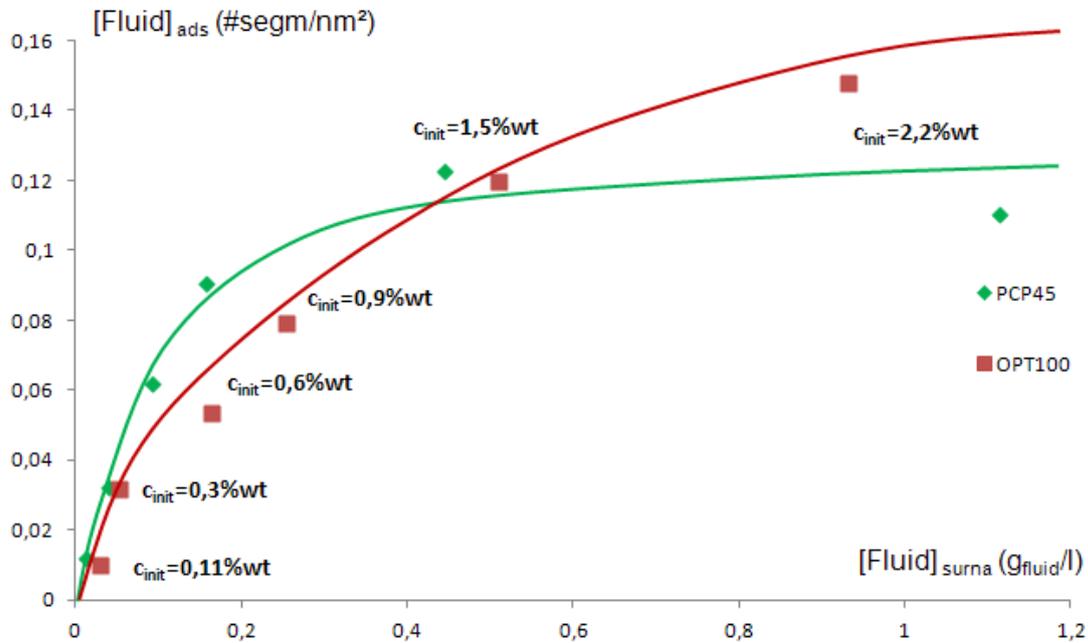
La précipitation des molécules en suspension a alors pu être observée pour les faibles fractions volumiques. Pour une masse de particules petite, la partie précipitée l'emporte sur la quantité adsorbée. Maintenant lorsqu'on augmente la surface disponible aux molécules la partie précipitée devient négligeable devant la partie adsorbée et on observe une dépendance linéaire de l'adsorption avec la masse de particules.

De plus, le fait que la surface recouverte par les molécules de PCP au maximum de l'adsorption corresponde à la surface des particules est un autre argument pour dire que la partie précipitée est faible devant la partie adsorbée pour autant que la surface disponible soit suffisante.

IV.4.6 Isothermes d'adsorption sur des nanoparticules

Sur ces particules les isothermes d'adsorption ont été réalisés en suivant la même procédure que pour les particules micrométriques (analyse du surnageant des suspensions préparées dans des tubes de centrifugation) mais avec des proportions de

phase solide et liquide différentes. La préparation des tubes est faite avec 2 g de particules et 25 g de liquide (solution de fluidifiant). Sur ces particules nous sommes contentés de quantifier l'adsorption de l'OPTIMA100 et du PCP45 (Figure.IV.19), qui sera utilisée dans la suite lors des expériences de sédimentations et de rhéologie.



| | c_{init} (gfluid/gCaCO ₃) | $c_{ads\ max}$ (#seg/nm ²) | Longueur chaîne # motifs POE | Types d'ancrage |
|------------------|--|---|---------------------------------|-------------------------------|
| OPTIMA100 | 0,022 | 0,20 | 44 | PO ₃ ²⁻ |
| PCP 45 | 0,015 | 0,12 | 45 | COO ⁻ |

Figure.IV.19 : Isotherme d'adsorption du PCP45 et de l'OPTIMA100 sur les nanoparticules

Sur la Figure.IV.19 on voit une différence d'adsorption entre le PCP45 et l'OPTIMA100, cette différence était également présente sur les microparticules où l'adsorption est plus importante en nombre de segments par unité de surface pour l'OPTIMA100 que pour le PCP45. Le nombre de segments de molécules adsorbées par nm² sur les nanoparticules et les microparticules sont identiques aux incertitudes de mesure près.

La partie suivante concerne toujours l'adsorption des fluidifiants sur les particules mais cette fois ci sous écoulement. Ces isothermes réalisées avec un dispositif original permettent d'avoir des informations sur l'adsorption des molécules lorsqu'elles sont

soumises à un fort taux de cisaillement, ce qui est le cas localement dans les suspensions concentrées en écoulement.

IV.5 Isothermes d'adsorption en dynamique, sous l'effet d'un taux de cisaillement

Dans cette partie nous allons discuter de la qualité de l'adsorption c'est-à-dire de la force d'adhésion entre les molécules et la surface des particules. Dans ce but on « sollicitera » cette force d'adhésion molécules/particules en imposant des cisaillements importants aux molécules adsorbées.

On va forcer l'écoulement d'une solution de fluidifiant à travers une pastille poreuse de carbonate de calcium. La taille des pores va alors induire localement de forts taux de cisaillement si la pression appliquée est suffisante. Le dispositif expérimental est composé d'un rhéomètre capillaire (Malvern RH7) utilisé comme une presse et d'un système permettant la mise en place de la pastille poreuse de carbonate de calcium sur le rhéomètre.

Au contact des particules du poreux une partie du polymère va s'adsorber tandis qu'une autre va rester en solution. En analysant le fluide recueilli (mesure au TOC) nous quantifions la quantité de fluidifiant adsorbé.

Cette expérience se rapproche d'avantage de la situation rencontrée au sein des suspensions où le fluidifiant est soumis à de forts taux de cisaillements. Nous voulons alors visualiser si ces taux de cisaillements sont suffisants pour désorber une partie des molécules. Le rhéomètre capillaire permet un contrôle précis du débit à travers la pastille donc du taux de cisaillement.

IV.5.1 Matériau et dispositif expérimental

Nous détaillons dans cette partie comment nous arrivons à réaliser un poreux de CaCO_3 qui reste cohésif malgré le passage d'un fluide. L'utilisation du rhéomètre capillaire pour cette expérience a été possible grâce à la réalisation de plusieurs pièces que nous présentons également.

IV.5.2 Confection de la pastille de CaCO₃

Afin d'avoir le maximum de surface disponible pour les molécules nous utilisons dans ces expériences les petites particules de CaCO₃ synthétisées au laboratoire.

La pastille est fabriquée avec une presse hydraulique qui permet d'appliquer une pression de plusieurs milliers de bars.

Dans un récipient cylindrique ouvert sur le dessus et percé d'un grand nombre de petits trous sur le dessous (Figure.IV.20 (a)) nous déposons deux grammes de CaCO₃ sec et broyé. Par-dessus nous disposons un disque métallique également percé de trous (pour le passage ultérieur du fluide). Un piston métallique est placé par-dessus le tout et permet l'application de fortes pressions grâce à la presse. Le dispositif est laissé 30 minutes sous une pression de 1000 bars puis est légèrement humidifié et séché sous étuve à 100°C et de nouveau laissé 30 minutes sous une pression de 1400 bars. La pastille est alors prête à être utilisée (Figure.IV.20).

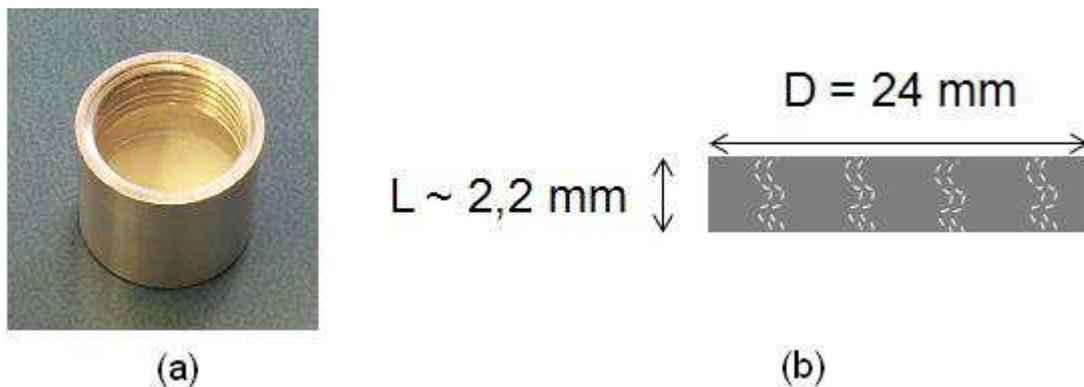


Figure.IV.20 : Pastille poreuse de CaCO₃. (a) dans son récipient, (b) dimensions

Les caractéristiques de la pastille sont données par ses dimensions qui nous permettent de déterminer son degré de compaction. La densité du poreux est égale à

$$\rho_{\text{poreux}} = 1922 \text{ kg/m}^3, \text{ en prenant pour la densité du carbonate de calcium,}$$

$$\rho_{\text{CaCO}_3} = 2535 \text{ kg/m}^3 \text{ on trouve une fraction volumique de particules du poreux :}$$

$\Phi_v = 0,76$. Cette grandeur nous sera utile pour déterminer le taux de cisaillement local $\dot{\gamma}$ à l'intérieur des pores.

IV.5.3 Le dispositif expérimental

Le rhéomètre capillaire permet de délivrer un débit contrôlé tout en mesurant la pression. La constance de la pression au cours des expériences est un critère qui permet de s'assurer de l'absence de fractures dans la pastille. La Figure.IV.21 montre le dispositif expérimental. En (a) la pièce qui permet de relier de façon étanche le poreux au rhéomètre et en (b) un schéma du dispositif global (rhéomètre capillaire + pièce contenant le poreux(a)).

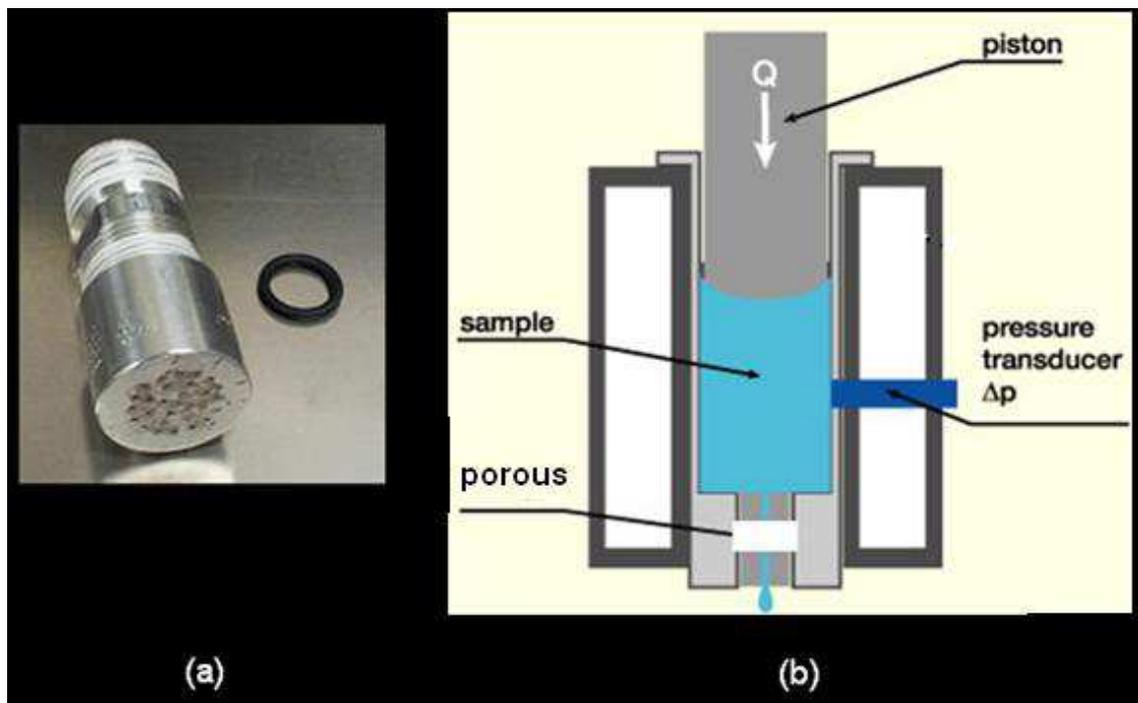


Figure.IV.21 : Dispositif expérimental : (a) pièce contenant la pastille et permettant la liaison avec le rhéomètre, (b) schématisation du dispositif.

Grâce à la mesure de la vitesse du piston (débit) nous pouvons estimer le taux de cisaillement à l'intérieur de la pastille. Pour un poreux, la loi de Darcy conduit à l'expression suivante liant le gradient de pressions à la vitesse moyenne, V (en m/s), dans le poreux en introduisant la perméabilité du milieu k :

$$\frac{\Delta P}{L} = -\frac{\eta}{k} V \quad (\text{III-6})$$

Où L est dans notre cas l'épaisseur de la pastille; η la viscosité du fluide (Pa.s). La perméabilité est donnée par :

$$k = \frac{d^2 (1-\phi)}{32\tau} \quad (\text{III-7})$$

Avec ϕ la fraction volumique des particules dans le poreux, pour un milieu constitué de canaux cylindriques tortueux de diamètre d ; et τ la tortuosité prise égale à $\tau = 1,5$.

La vitesse moyenne et le cisaillement moyen dans le poreux sont donnés respectivement par :

$$v_{\text{moy}} = \frac{Q}{S(1-\phi)} \quad \text{et} \quad \dot{\gamma} = \frac{v_{\text{moy}}}{d} \quad (\text{III-8})$$

Avec Q le débit en m^3/s , S est la section circulaire du poreux (m^2).

Connaissant la fraction volumique et estimant la tailles des canaux cylindriques, le débit mesuré nous permet de déterminer le taux de cisaillement à l'intérieur du poreux. La taille des canaux déduit de (III-6) - (III-7) est comprise entre 70 et 80 nm.

Dans les expériences réalisées le débit est compris entre 4.10^{-9} et $5,2.10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ (selon la vitesse du piston). Le Tableau 12 regroupe les vitesses de descente du piston utilisées lors des expériences avec la conversion en taux de cisaillement.

| V_{pist} mm/min | $\Delta P_{\text{mesuré}}$ Bars | Q $*10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ | Taux de cisaillement s^{-1} |
|-----------------------------|------------------------------------|--|---|
| 2 | 8 | 0,4 | 100 |
| 5 | 28 | 1,6 | 407 |
| 10 | 55 | 2,7 | 688 |
| 50 | 108 | 5,2 | 1320 |

Tableau 12: Grandeurs utiles, v_{pist} est la vitesse de descente du piston du rhéomètre

La pression et le débit sont proportionnel à la vitesse du piston jusqu'à une vitesse de 10 mm/min, au-delà des phénomènes de fuites font chuter la pression. Le taux de

cisaillement à l'intérieur du poreux est alors estimé entre 100 et 1320 s^{-1} selon la vitesse de descente du piston.

Ces cisaillements sont du même ordre de grandeurs que ceux rencontrés dans les expériences de rhéologie rotationnelle, si le rhéo-épaississement est une manifestation de la désorption sous cisaillement ce dispositif devrait permettre de le déterminer.

IV.5.4 Protocole expérimental

Deux protocoles expérimentaux ont été utilisés, le premier permet de tester la désorption sous cisaillement et le second permet de mettre en évidence qu'il existe deux types d'adsorption s sous écoulement, l'une qui se produit aux temps courts et l'autre aux temps plus long.

La première expérience se décompose en deux étapes :

- « Saturation ou adsorption des molécules sur la pastille » qui se fait à faible taux de cisaillement ($\dot{\gamma} \sim 100s^{-1}$). Pour la saturation de la pastille on a choisi une concentration de 0,7 g/L pour le PCP17 et 1,4 g/L pour les autres molécules ce qui correspond à des concentrations largement au dessus de celles du plateau de l'isotherme d'adsorption. Nous l'appellerons la solution mère.
- Cette solution est injectée à travers le poreux puis nous analysons au TOC la solution récupérée (comme pour les expériences d'isotherme d'adsorption). Afin d'avoir plusieurs points sur la courbe d'adsorption nous effectuons « une analyse TOC » tous les 6 ml de solution récupérée, nous qualifions cette procédure « d'un passage ». La saturation de la pastille est atteinte lorsque la concentration de la solution récupérée est la même que celle de la solution mère.
- La désaturation ou désorption des molécules sur la pastille. Elle s'effectue à fort taux de cisaillement. Une fois la saturation atteinte nous faisons circuler de nouveau la solution mère mais au plus haut taux de cisaillement ($\dot{\gamma} \sim 1320s^{-1}$). Si la concentration de la solution recueillie est supérieure à celle de la solution mère alors une partie des molécules aura été désorbée. Enfin nous avons également fait passer de l'eau à la place de la solution mère pour faciliter la désorption.

Pour la deuxième expérience, on part d'une pastille totalement saturée de molécules obtenue lors de la première expérience, et on fait passer à très faible vitesse (0,3 mm/min, $\dot{\gamma} \sim 10s^{-1}$), pendant trois jours, la solution mère de polymère. On obtient ainsi l'adsorption de référence du poreux à cisaillement nul. Une fois cette saturation effectuée on refait des passages de solution mère à $\dot{\gamma} \sim 100s^{-1}$ puis à la vitesse maximum pour voir si tout le fluidifiant reste adsorbé.

IV.5.5 Résultats

La Figure.IV.22 montre le résultat de la saturation d'un poreux avec une solution de PCP17. L'ordonnée de gauche correspond à la concentration de fluidifiant recueillie (carrés rouges) en sortie de la pastille, et l'ordonnée de droite à la vitesse du piston en fonction du nombre de passages.

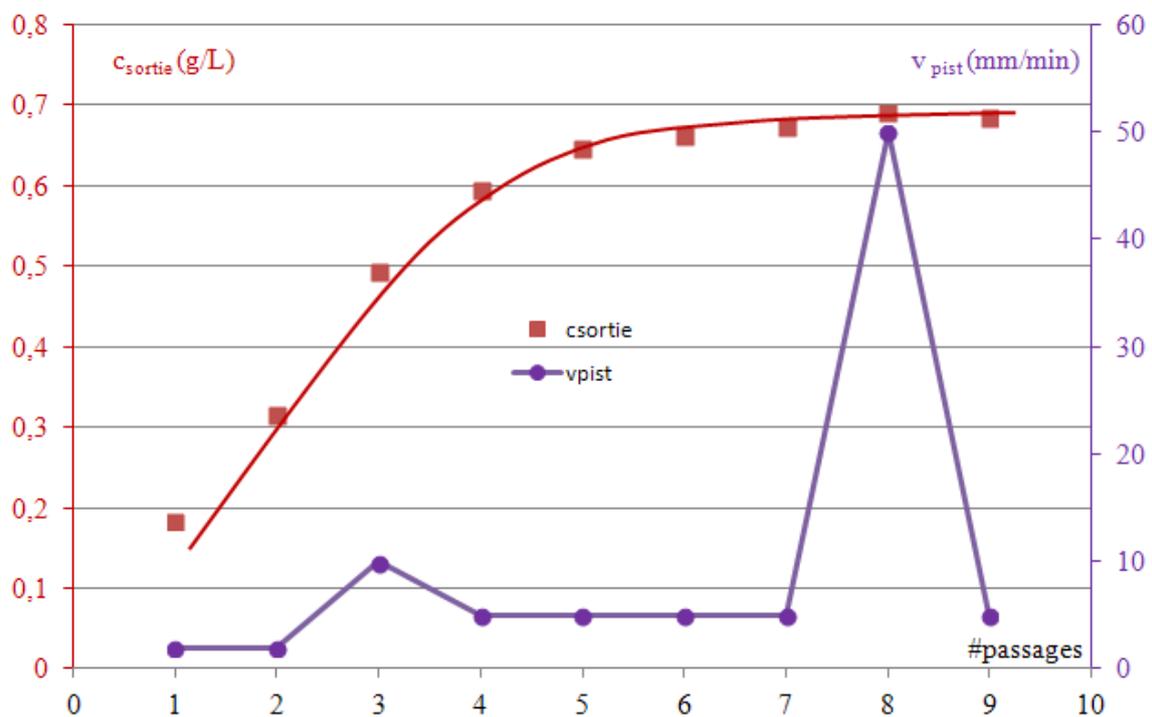


Figure.IV.22 : Saturation de la pastille avec le PCP17 en fonction de la vitesse du piston

On remarque qu'une partie des molécules lors de chaque passage est adsorbée sur le poreux et qu'au bout du 6^{ième} passage, le poreux est saturé (on retrouve en sortie la concentration de la solution mère de 0,7g/L). On augmente ensuite le taux de cisaillement (8eme passage) pour provoquer éventuellement la désorption des molécules. On voit que la concentration de fluidifiant recueilli au huitième passage n'a pas augmentée indiquant qu'il n'y a pas eu de désorption. Enfin on diminue le taux de cisaillement (9^{ième} passage) et la concentration de fluidifiant reste la même : celle de la solution mère. Cette expérience montre qu'une fois adsorbée il n'est pas possible de désorber les molécules avec des cisaillements même dix fois plus grands que lors de la phase d'adsorption. De ce point de vue l'adsorption est irréversible. La Figure.IV.23 présente les résultats de la deuxième expérience détaillée dans le protocole.

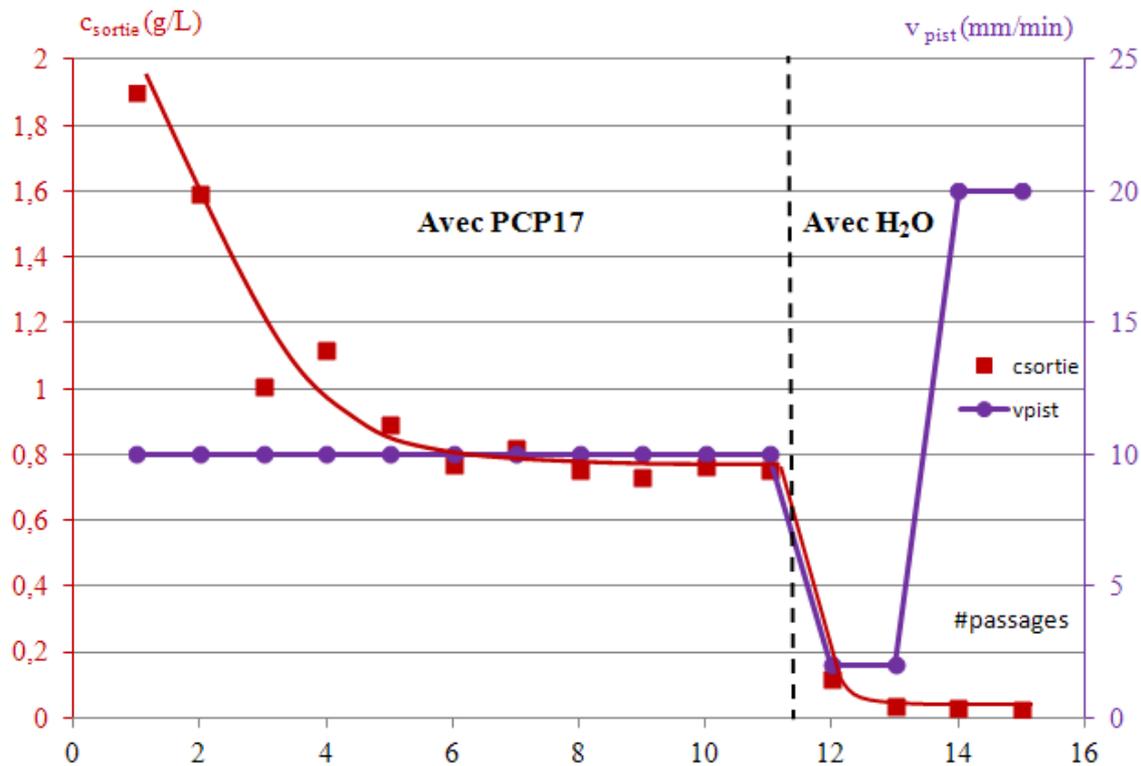


Figure.IV.23 : Comportement de la pastille sursaturée au PCP17. Concentration de la solution récupérée (axe de gauche) et vitesse du piston (axe de droite) en fonction du nombre de passages.

Après avoir laissé le poreux s'équilibrer, avec la solution mère durant trois jours à de très faibles taux de cisaillement, on observe, lors des premiers passages, à un taux de cisaillement de l'ordre de 300 s^{-1} , une concentration de sortie supérieure à celle de la solution mère injectée, et qui diminue au fur et à mesure des passages suivants.

Une partie des molécules déposées sur les particules se désorbent sous un taux de cisaillement relativement petit. Ces molécules ont donc une énergie d'adsorption faible. Après cette séquence (jusqu'au 9^{ème} passage), on revient à l'égalité entre la concentration injectée et celle recueillie en sortie, indiquant la fin du processus de désorption (voir Figure.IV.22). Enfin à partir du 12^{ème} passage nous injectons de l'eau à la place de la solution mère pour s'assurer que l'adsorption est robuste. Le 12^{ème} et le 13^{ème} passage sont réalisés à faible taux de cisaillement et l'on voit que la concentration de molécules récupérée est quasi nulle ie il n'y a plus aucune désorption. Enfin, lors des deux passages suivants (14^{ème} et 15^{ème}) on augmente le taux de cisaillement d'un facteur 10. Là encore la concentration de molécules récupérées reste négligeable indiquant que même avec de l'eau et de forts taux de cisaillements, il n'est pas possible de désorber les molécules restantes.

Ces résultats montrent qu'aux temps longs une partie des molécules ne sont que faiblement adsorbées, où ne sont même que précipitées à la surface (comme nous l'avons déjà observé sur les expériences d'isothermes non dynamique).

Afin de pouvoir comparer ces isothermes réalisées sous cisaillement aux isothermes réalisées classiquement en statique (Figure.IV.11) nous avons exprimé l'adsorption des molécules sur le poreux en nombre de segment de molécules par nanomètre carré de surface. La Figure.IV.24 reprend les données de la Figure.IV.22, (carrés rouges de la Figure.IV.22), et de la Figure.IV.23, (triangles verts de la Figure.IV.23), exprimés dans cette unité.

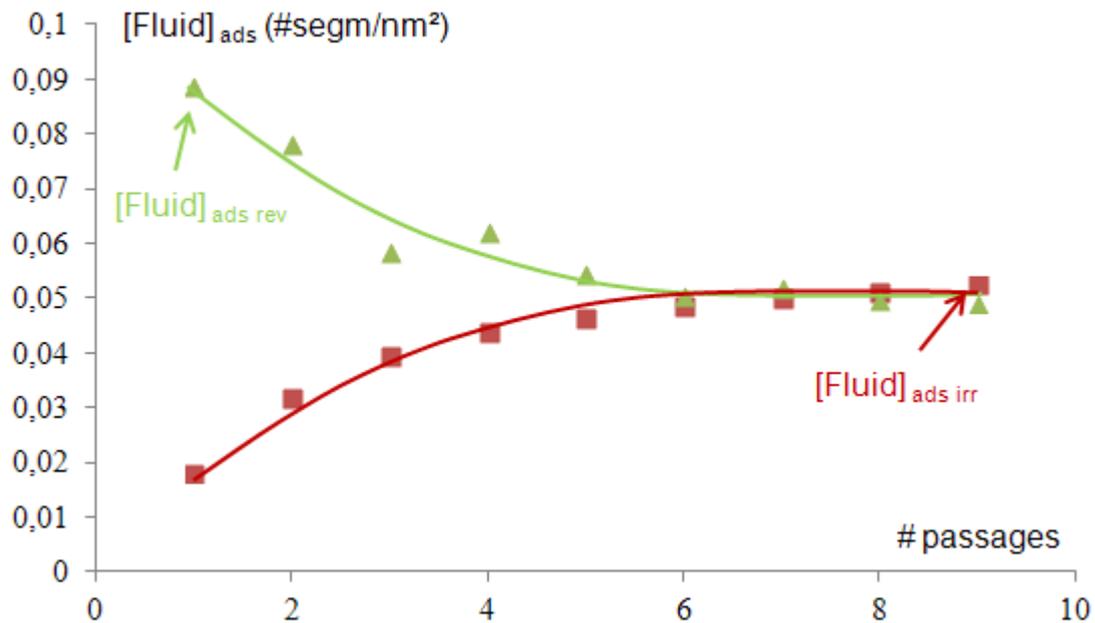


Figure.IV.24 : Fluidifiant adsorbé en fonction du nombre de passages pour le PCP17

On observe sur cette figure que l'adsorption est beaucoup plus faible que celle mesurée sur l'isotherme d'adsorption statique (0,13 seg/nm²). On pourrait imputer ce résultat au fait d'avoir un cisaillement mais à la vue des résultats précédents où il apparaissait qu'il n'y avait pas de désorption même à haut taux de cisaillement, il semble plus cohérent d'expliquer cette différence par le fait qu'une fraction de la surface des particules n'est plus accessible au fluidifiant après compression (canaux bouchés).

Nous avons réalisé cette expérience sur les différentes molécules fluidifiantes : PCP17, 45, 114 et OPTIMA100. Le Tableau 13 regroupe, pour les différentes molécules, les deux données pertinentes qui sont indiquées sur la Figure.IV.24 : [Fluid]_{ads rev} et [Fluid]_{ads irr} correspondant respectivement au polymère adsorbé à cisaillement quasi nul et au polymère restant adsorbé même à haut taux de cisaillement.

| | [Fluid] _{ads irr} #seg/nm ² | [Fluid] _{ads rev} #seg/nm ² |
|---------------|--|--|
| PCP17 | 0,051 | 0,088 |
| PCP45 | 0,03 | 0,038 |
| PCP114 | 0,024 | 0,027 |
| OPT100 | 0,037 | 0,044 |

Tableau 13: Adsorption réversible et irréversible pour les différentes molécules

Sur le Tableau 13 on remarque que la différence entre ces deux valeurs est plus importante pour le PCP17 que pour les autres molécules. En proportion il y a une plus grande quantité faiblement adsorbée pour cette molécule. Cette molécule a également la quantité adsorbée de façon irréversible la plus importante. On attribue la différence entre les deux colonnes du Tableau 13 au fait qu'une partie des molécules n'est que faiblement adsorbée ou simplement précipitée à la surface dans une réaction de séparation de phase. Ceci explique aussi que le PCP17, de part sa plus grande hydrophobicité liée au fait qu'il a le plus faible nombre de groupements OE, a une fraction précipitée beaucoup plus grande que les autres molécules.

IV.6 Conclusion

Nous avons déterminé que la longueur des chaînes POE des PCP avait une influence sur la quantité de molécules adsorbées : plus la chaîne est grande plus l'adsorption est difficile. Cependant, bien que l'OPTIMA100 et le PCP aient une longueur de chaîne POE semblable le nombre maximal adsorbé de segments d'OPTIMA100 est bien supérieur au nombre maximal adsorbé de segments de PCP45 et correspond à environ 2 couches si on se base sur son rayon de giration. Deux explications peuvent être mises en avant,

- Soit la molécule d'OPTIMA forme une bicouche ou bien des micelles à la surface. On a vu en effet que les POE précipitaient en présence des HCO_3^- sans doute présents en excès à la surface du carbonate de calcium.
- Soit simplement elle forme une monocouche plus dense que celle donnée par son rayon de giration avec une structure en brosse ou chaque segment serait éloigné en moyenne de 2nm. Dans ces conditions, du fait de l'encombrement stérique entre chaînes latérales et de son affinité pour le solvant ($\chi=0.38$) on peut penser que ces chaînes seront fortement étirées à la surface des particules.

Nous avons aussi vu en étudiant plus en détail les isothermes d'adsorption que les molécules semblent s'adsorber en plus grande quantité pour les faibles masses de

particules, ce qui reflète en réalité un biais de la mesure provoqué par la précipitation du PCP par les ions HCO_3^- .

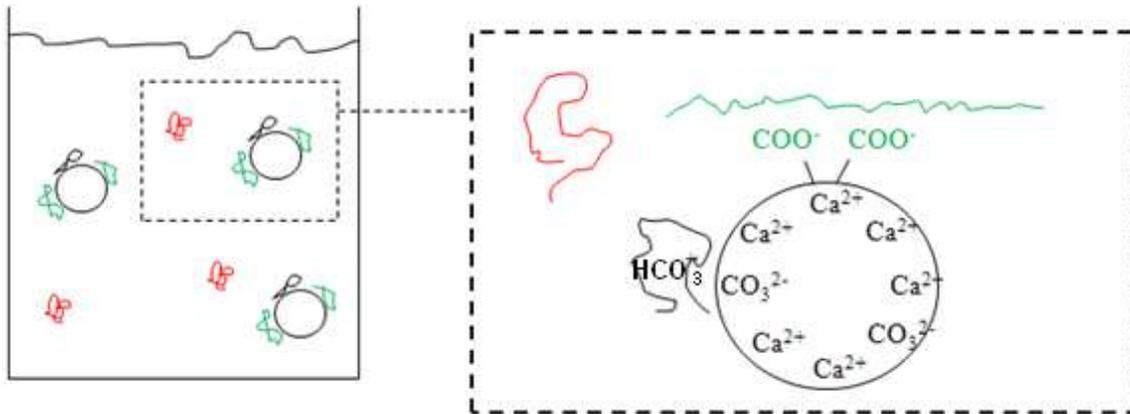


Figure.IV.25: Répartition des molécules en suspensions : en rouge les molécules à l'équilibre, en noir celles précipités et en vert les adsorbées

On peut dire dans ce cas qu'il y a deux types « d'adsorption ». La première est majoritaire et de type Langmuir : elle est proportionnelle à la surface des particules. Et la seconde (minoritaire sauf aux faibles masses de particules) par précipitation des molécules regroupées proche de la surface Figure.IV.25.

Concernant l'isotherme sous cisaillement, ces expériences nous ont aussi permis de mettre en évidence l'existence de deux types d'adsorption. L'une qui se produit rapidement et qui ne se désorbe pas sous cisaillement même en changeant la concentration de la solution (essai critique avec de l'eau). Et une seconde qui ne se produit qu'après un temps de contact long et peut facilement se désorber. Cette seconde adsorption correspond en fait vraisemblablement à une séparation de phase à la surface des particules similaire à celle observée en faisant varier la masse de particules.

Mis à part cette partie précipitée, la partie adsorbée ne se désorbe pas sous cisaillement pour toutes les molécules étudiées : PCP17, PCP45, l'OPTIMA100 et le PCP114, et ne permet donc pas de les discriminer par cet aspect.

Remarque : Relation entre la quantité adsorbée et la concentration initiale de fluidifiant

Dans la suite nous ne mesurons pas systématiquement la quantité de fluidifiant adsorbée au sein des suspensions dont nous analysons le comportement macroscopique (sédimentation, écoulement, contrainte seuil etc...). A l'aide des isothermes d'adsorptions présentés dans cette partie nous pouvons, moyennant la connaissance de la concentration initiale de fluidifiant, C_{wt} , (exprimée en pourcentage massique de la masse de polymère sec par rapport à la masse de CaCO_3) et de la fraction volumique de particules, ϕ_v , déterminer la quantité de molécules adsorbées,

Le taux de segments adsorbés s'exprime de la façon suivante en remplaçant dans (III-4) $[C_{fluid}]$ par $[C_{init}] - [C_{ads}]$ et en résolvant pour $[C_{ads}]$ on obtient :

$$\frac{n_{seg}}{n_{segplat}} = \frac{1 + C_\rho + P_s - \sqrt{1 + C_\rho + P_s^2 - 4C_\rho}}{2}$$

Avec $C_\rho = C_{wt} \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{m_{\text{fluidplat}}}$ et $P_s = \frac{AS_{spe}M_{seg}}{N_a} \frac{\phi}{1-\phi} \rho_{\text{CaCO}_3}$

Où $m_{\text{fluid plat}}$ est la masse de fluidifiant au plateau ; $A = [C_{\text{plat}}]K$ avec $[C_{\text{plat}}]$ en g/l ; S_{spe} la surface spécifique des particules (m^2/g) ; M_{seg} : la masse molaire des segments (g/mol).

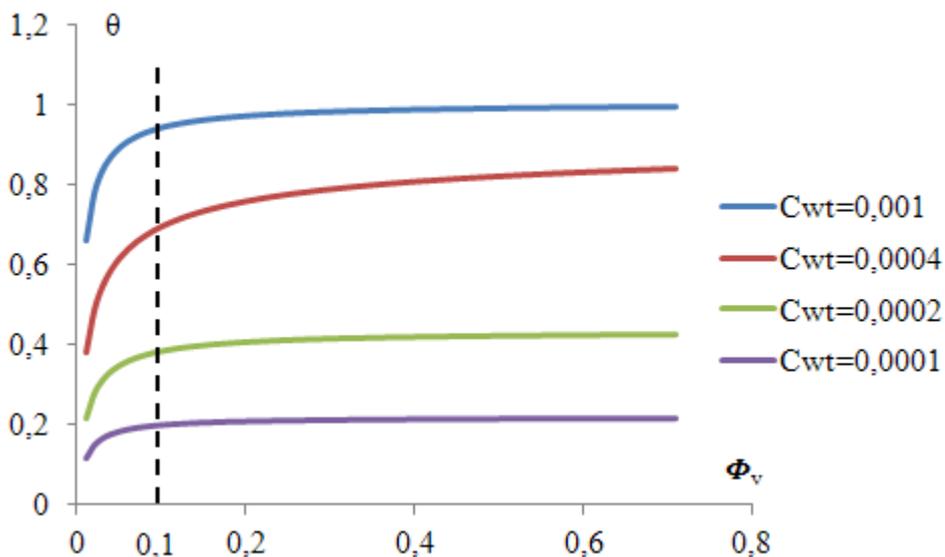


Figure IV.26 : Evolution du taux de recouvrement en fonction de la fraction volumique

Sur la FigureIV.26 on voit l'évolution de la couverture de molécules pour quatre concentrations de fluidifiants initiales (0,001 ; 0,0004 ; 0,0002 ; 0,0001) en fonction de la fraction volumique en particule c'est-à-dire en tenant compte du volume d'eau. On voit qu'au dessus d'une fraction volumique de 10% il n'y a plus d'effet de la fraction volumique. Les isothermes sont réalisées à une fraction volumique de sept pourcents, pour la comparaison avec les expériences de rhéologie il y aura alors une légère correction à effectuer en tenant compte de v_v .

Dans les parties suivantes on s'intéresse à l'influence des différentes molécules fluidifiantes sur le comportement macroscopique relatif à la sédimentation et à la rhéologie des suspensions de carbonate de calcium.

Chapitre 4

V. Influence des fluidifiants sur la sédimentation des micro et des nano particules

Les expériences de sédimentation nous permettent de mettre en évidence l'effet du fluidifiant sur des grandeurs macroscopiques des suspensions comme la vitesse de sédimentation ou encore la fraction volumique de l'empilement finale des particules ainsi que son temps de formation. Nous effectuons ces expériences de sédimentation avec les microparticules (agrégation faible) et les nanoparticules (agrégation forte) adjuvantée ou non en PCP45 et en OPTIMA100.

[Senis., 1998] a étudié le comportement d'un gel de carbonate de calcium nanométrique par sédimentation et mis en évidence différentes dynamiques de formation du dépôt. De façon systématique le dépôt atteignait une faible fraction volumique montrant que le système était adhésif (forte agrégation) et formait un réseau percolant : gel. Les nanoparticules synthétisées au laboratoire doivent avoir le même comportement de gel que celui observé par [Senis., 1998] et constituer alors un système intéressant, car très adhésif, pour tester l'efficacité des fluidifiants. A l'inverse on s'attend à ce que l'effet des fluidifiants sur les microparticules soit beaucoup moins important.

V.1 Sédimentation des microparticules

Les expériences de sédimentation sont effectuées à partir de suspensions ayant une fraction volumique initiale faible : $\phi_v = 0,064$. Ceci afin de pouvoir suivre la sédimentation des particules sur des distance relativement importante (~ 4 cm). Le

volume total de la suspension est de 5 cm^3 et les préparations sont faites avec ou sans fluidifiant.

Après avoir bien agité les suspensions, l'expérience consiste à relever à intervalle de temps régulier la sédimentation des particules. Pour ce faire un appareil photographique prend des clichés régulièrement depuis le début de l'expérience jusqu'à ce qu'il y est formation du dépôt de particules. Un étalon permet la conversion des pixels en centimètres. Grâce au logiciel de traitement d'images imageJ nous relevons la hauteur du dépôt sédimentaire sur chaque cliché. Ceci permet de tracer la hauteur du sédiment en fonction du temps de sédimentation. La Figure V.1 présente deux tubes de sédimentations remplis de suspensions ayant sédimentées durant le même temps. En (a) sans adjuvant et en (b) adjuvanté en PCP45.



Figure V.1 : Cellules de sédimentation de microparticules adjuvantés ou non, (a) Sans adjuvant, (b) Adjuvantée en OPTIMA100

De façon qualitative on remarque que les deux hauteurs des dépôts finaux sont sensiblement identiques et que ce dépôt est petit devant la hauteur totale du tube. Ceci est la signature d'un empilement compact de particules, et ce, même en l'absence de fluidifiant (a). Cependant en présence d'OPTIMA100 (b) une partie des particules est restée en suspension, indiquant alors une meilleure destruction de certains agrégats par

l'OPTIMA100 et la désagrégation de petites particules. Sur la Figure V.2 est reportée la hauteur du dépôt dans ces tubes de sédimentation en fonction du temps pour différentes concentrations de fluidifiant.

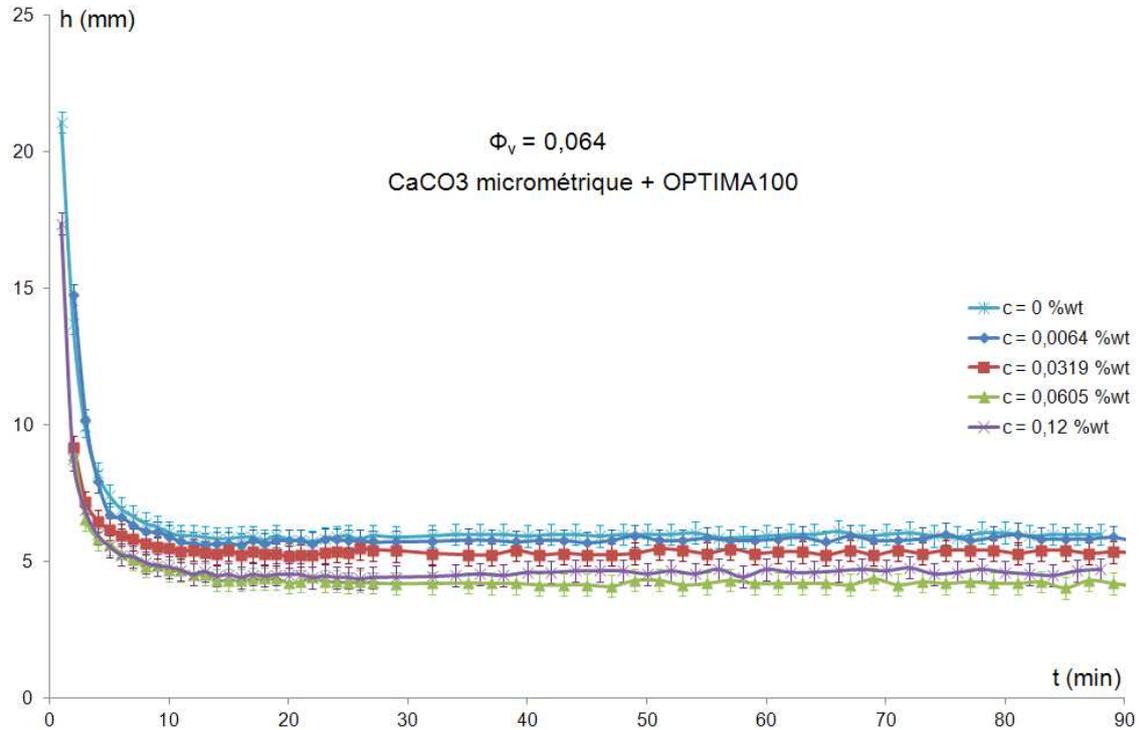


Figure V.2: Hauteur du dépôt en fonction du temps des suspensions micrométriques adjuguées en OPTIMA100

Pour ces particules de tailles relativement grosses on voit que la sédimentation est très rapide et s'effectue essentiellement dans les dix premières minutes. L'ajout d'OPTIMA100 augmente la compaction finale du dépôt mais pas dans des proportions très importantes : on voit que la suspension, $c = 0$ %wt, a un comportement très similaire à celle ayant la plus forte concentration de molécules, $c = 0,12$ %wt.

On remarque qu'on a une saturation de l'effet du fluidifiant pour une concentration de 0,06%wt où la hauteur du dépôt n'évolue plus en ajoutant du fluidifiant (0,12%wt). Si on se réfère aux courbes d'isothermes d'adsorption, cette concentration initiale de 0,06 %wt de fluidifiant correspond au début du plateau de saturation, indiquant une corrélation entre adsorption et efficacité des molécules. Grâce aux hauteurs finales du dépôt nous avons pu calculer les fractions volumiques atteintes : elles sont regroupées dans le Tableau 14.

Afin de comparer l'efficacité de l'OPTIMA100 et du PCP45 nous avons réalisé la même expérience avec du PCP45. Les courbes de hauteur en fonction du temps de sédimentation pour différentes concentrations en PCP45 sont représentées sur la Figure V.3.

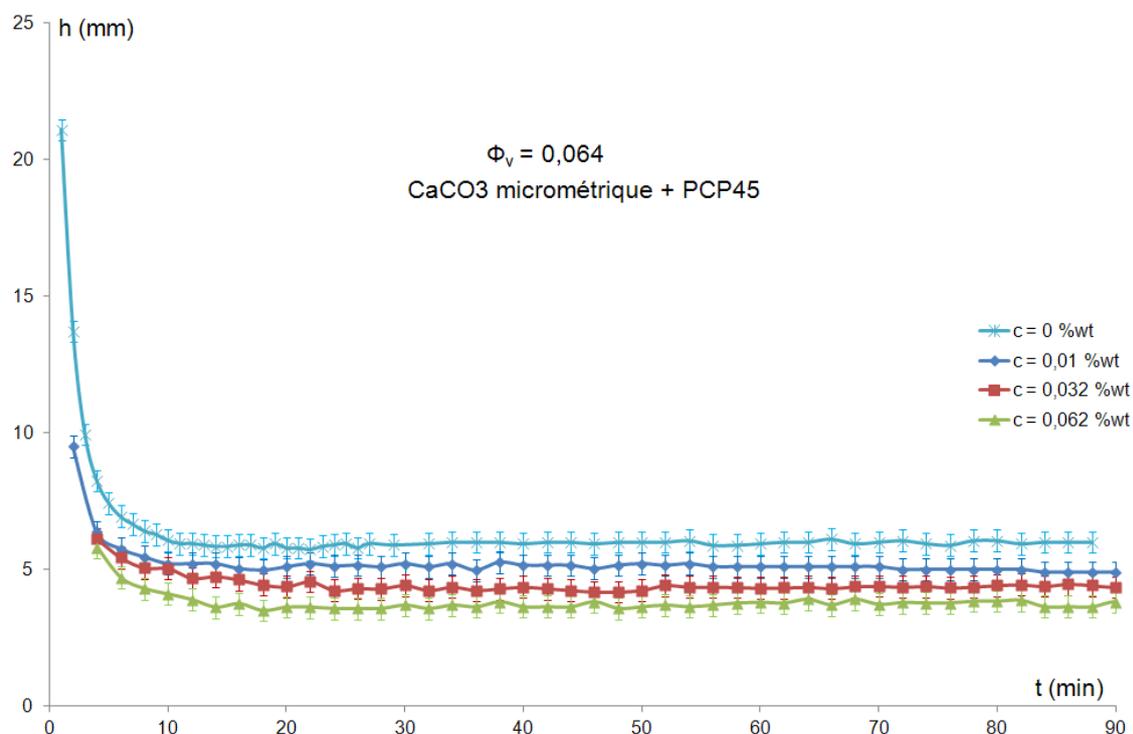


Figure V.3 : Hauteur du dépôt en fonction du temps pour des suspensions micrométriques adjuvantées en PCP45

Dans les mêmes proportions de fluidifiant on voit que le comportement des suspensions adjuvantées en PCP45 est le même que celui observé avec l'OPTIMA100 sur la Figure V.2 : La hauteur des dépôts n'est que peu influencée par la concentration de molécules fluidifiantes. On a, la aussi, une saturation pour une concentration initiale de $c \sim 0,062$ %wt qui correspond au début du plateau de l'isotherme d'adsorption.

D'après ces expériences il n'apparaît pas de différence notable d'efficacité entre le PCP45 et l'OPTIMA100 sur ces microparticules. Elles ont toutes deux un effet compactant, relativement faible, qui augmente avec leur concentration en solution jusqu'à saturation de la surface.

Le Tableau 14 regroupe les fractions volumiques atteinte après cinquante minutes de sédimentation sur des suspensions adjuvantées en PCP45 et en OPTIMA100. La Figure

V.4 exprime ces fractions volumiques en fonction de la concentration en molécules fluidifiantes.

| $\Phi_{vinit} = 0,064$ | | | |
|--------------------------------------|-------------------|--------------------|-------------------|
| Temps de 50 minutes de sédimentation | | | |
| OPTIMA 100 | | PCP45 | |
| C_{fluid} (% wt) | $\Phi_v \pm 0,03$ | C_{fluid} (% wt) | $\Phi_v \pm 0,03$ |
| 0 | 0,38 | 0 | 0,38 |
| 0,0064 | 0,36 | 0,01 | 0,44 |
| 0,032 | 0,37 | 0,032 | 0,43 |
| 0,0605 | 0,43 | 0,062 | 0,49 |

Tableau 14: Fraction volumiques des microparticules adjuvantées après 50 minutes de sédimentation

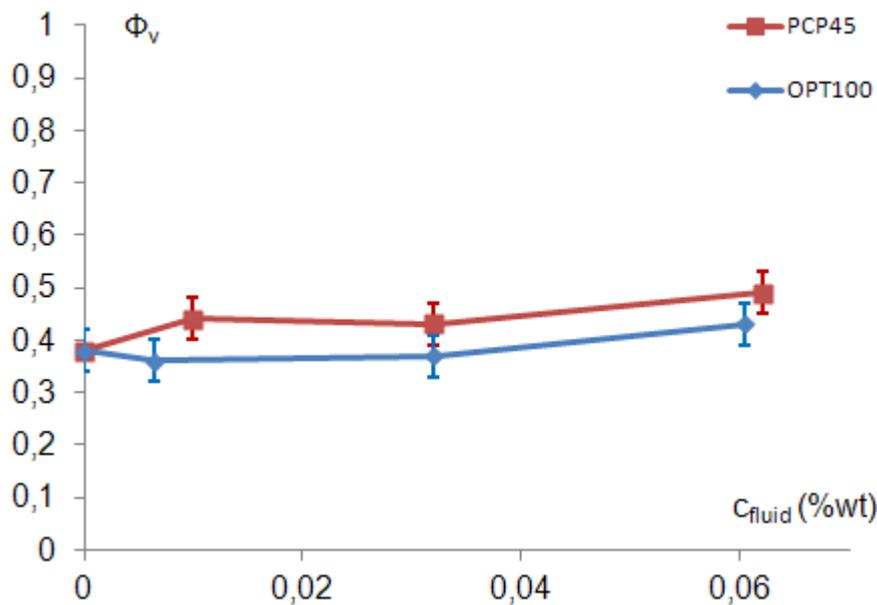


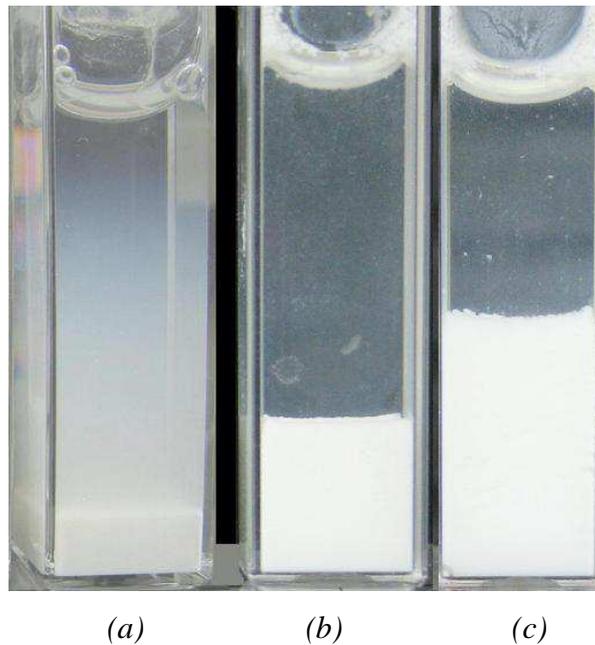
Figure V.4 : Fraction volumique du dépôt de microparticules après 50 minutes de sédimentation en fonction de la concentration en adjuvant

D'après le Tableau 14 et sur la Figure V.4 on peut dire que, ce système peu concentré de microparticules, sans sollicitation autre que la gravité (pas d'ultra sons ni de cisaillements) l'efficacité de l'OPTIMA100 et du PCP45 est la même. Dans les deux cas, il n'y a pas un apport marqué sur la compaction par rapport à la sédimentation des particules non adjuvantées ($c = 0$ %wt). Nous allons voir que dans le cas des nanoparticules il en est tout autrement.

V.2 Sédimentation des nanoparticules

Les expériences sur ces particules ont été réalisées avec la même fraction volumique de particules $\phi_v = 0,016$ et le même volume $V = 5 \text{ cm}^3$. Nous avons choisi de diminuer la fraction volumique par rapport aux expériences sur les microparticules car sinon il n'apparaissait pas d'évolution de hauteur du dépôt entre l'état initial et l'état final.

Sur la Figure V.5, nous présentons une photographie des tubes de sédimentation de trois suspensions de nanoparticules. En (a), une suspension adjuvantée en OPTIMA100, en (b) une deuxième suspension cette fois ci adjuvantée en PCP45 et en (c) une suspension non adjuvantée. Le temps de sédimentation a été de 30 heures.



*Figure V.5: Tubes de sédimentation de CaCO_3 adjuvanté ou non
(a) OPTIMA100, (b) PCP45, (c) Sans adjuvant*

Qualitativement on remarque que contrairement à ce qui a été obtenu sur les microparticules on a une grande différence de comportement entre l'OPTIMA100 et le PCP45. Effectivement la hauteur des dépôts est très différente dans les trois cas bien que les conditions initiales soient identiques. On passe, sans fluidifiant (c), d'un dépôt lâche traduisant le fait que les contacts inter-particulaires sont adhésifs et tendent à former un gel, à un dépôt de faible hauteur et compact lorsqu'on adjuvante les

suspensions en OPTIMA100 (a). La suspension adjuvantée en PCP45 (b) présente un comportement intermédiaire.

Sur le tube (a) on voit également un second front de sédimentation constitué de particules très fines qui sédimentent de 1 cm en quinze jours. Cette vitesse de sédimentation correspond, en ordre de grandeur, à la sédimentation d'une particule individuelle de 100 nm de diamètre.

Ces deux observations montrent quelque chose que nous n'avions jusque là pas mis en évidence : le fait que dans un système fortement adhésif (nanoparticules) l'OPTIMA100 permet une forte désagrégation des particules sans apport d'une énergie extérieure (agitation mécanique, ultrasons etc...) contrairement au PCP45 qui permet également la désagglomération des suspensions adhésives (courbes de granulométrie Figure IV.9) mais a besoin de l'apport d'une énergie extérieure (agitation mécanique, ultrasons etc...).

V.2.1 L'OPTIMA100

Plus quantitativement sur les Figure V.6 et Figure V.7 nous avons reporté la hauteur du dépôt en fonction du temps pour différentes concentrations en fluidifiants.

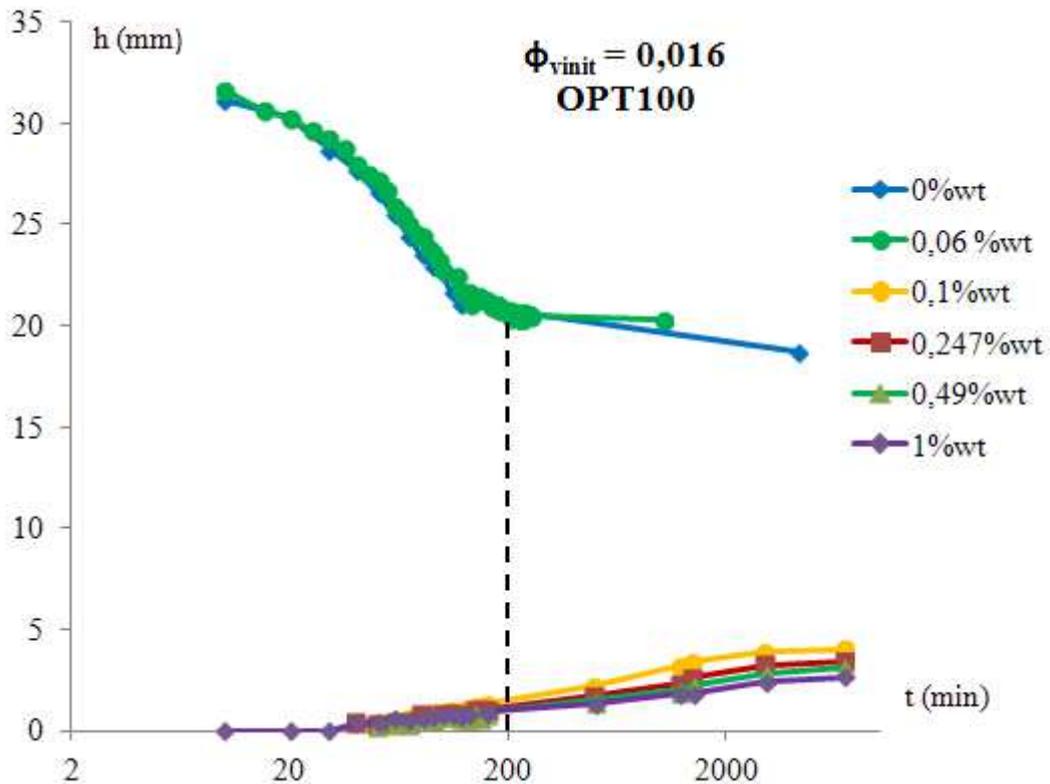


Figure V.6: Hauteur du dépôt en fonction du temps des suspensions adjuvantées en OPTIMA100

Pour l'OPTIMA100 (Figure V.6), on voit qu'en dessous de 0,1%wt de fluidifiant le comportement de la suspension est celui d'un gel qui se compacte sous son propre poids : diminution lente de la hauteur du dépôt à partir de sa hauteur initiale et hauteur finale élevée. Au dessus d'une concentration initiale de $c = 0,1\% \text{ wt}$ le comportement de la suspension change complètement et on voit apparaître un dépôt qui augmente avec le temps comme pour une sédimentation de sphères dures. Le comportement est donc totalement différent selon la concentration en molécules fluidifiantes.

On a là une manifestation de la diminution des interactions attractives initiales de la suspension par le fluidifiant. La vitesse de sédimentation est donnée par la chute de petits agrégats dont on peut estimer la taille moyenne à partir de la vitesse de montée du front bas de sédimentation. En moyenne on obtient un rayon moyen de 2 microns ce qui correspond bien à la taille moyenne d'une des deux populations mesurée en granulométrie laser (cf Figure IV.7). La population de particules plus fines est celle qui sédimente d'un centimètre en quinze jours.

V.2.2 Le PCP45

Pour le PCP45, Figure V.7, il n'y a pas de changement radical de comportement entre la suspension non adjuvantée et celles adjuvantées. La sédimentation est plus rapide et le dépôt atteint des fractions volumiques plus importantes en présence de fluidifiant mais la tendance générale reste la même quelque soit la concentration en fluidifiant.

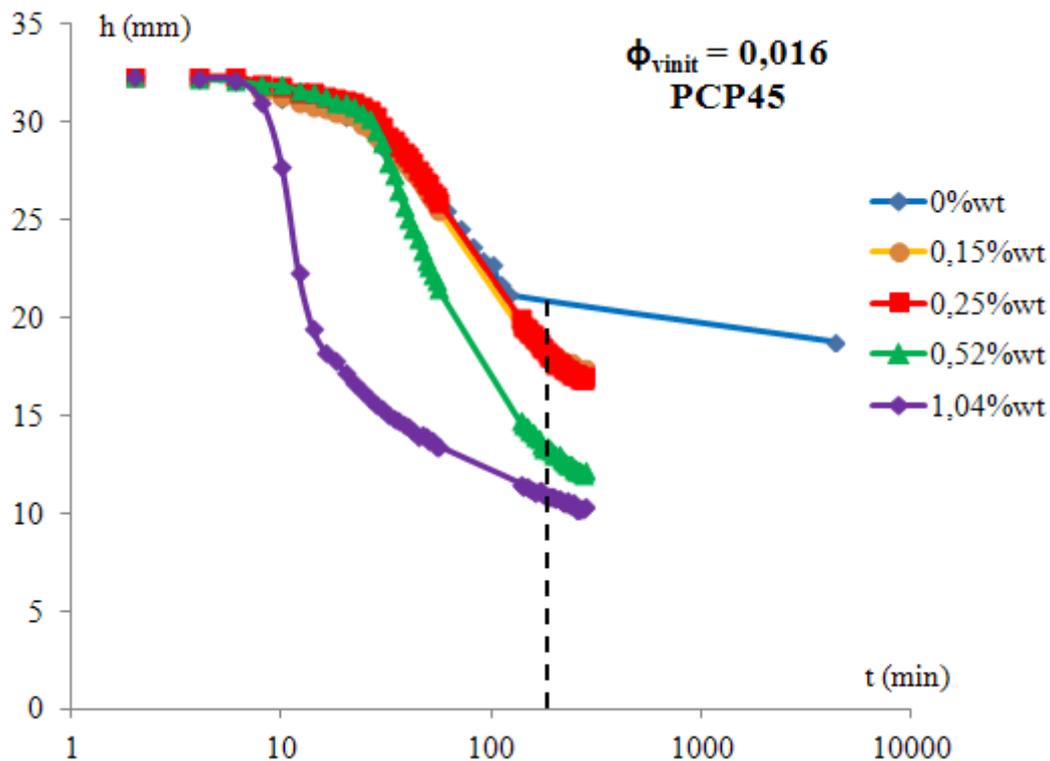


Figure V.7: Hauteur du dépôt en fonction du temps des suspensions adjuvantées en PCP45

Dans le cas de cette molécule les contacts au sein de la suspension sont toujours adhésifs. Le PCP45 n'a pas suffisamment d'efficacité pour diminuer les interactions de van der Waals et permettre la destruction du gel.

V.2.3 Comparaison entre les deux fluidifiants

En prenant la fraction volumique de chaque suspension après 200 minutes de sédimentation on peut comparer de façon plus visuelle l'efficacité des deux molécules

sur la diminution des interactions attractives interparticulaires. Sur la Figure V.8 on a tracé la fraction volumique atteinte après 200 minutes de sédimentation en fonction de la concentration en fluidifiant.

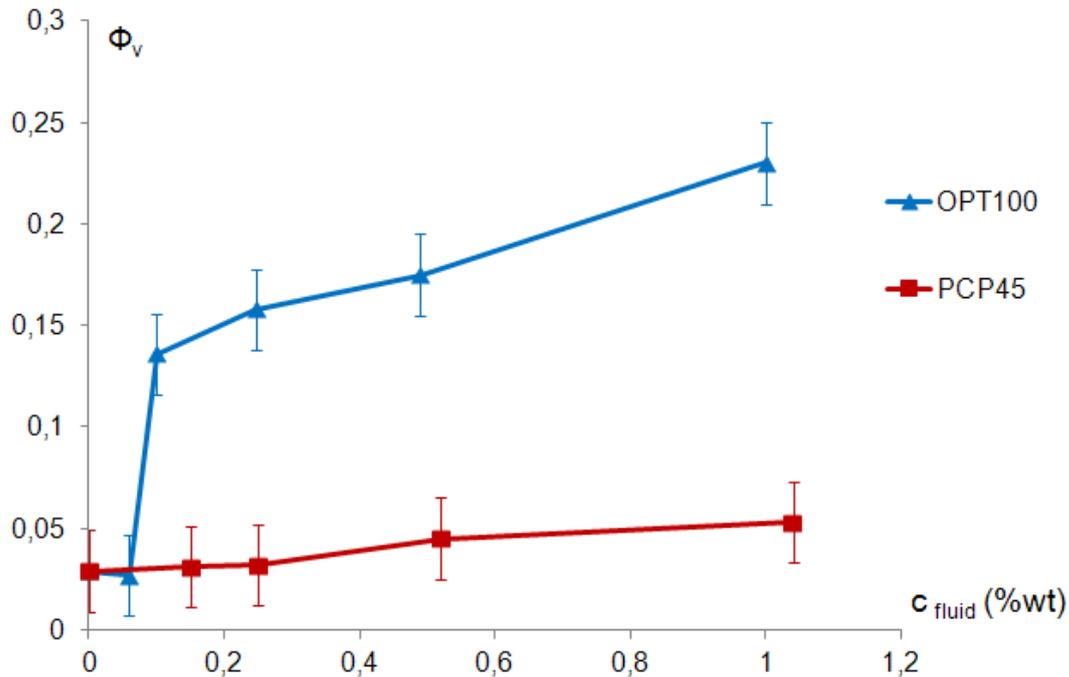


Figure V.8 : Comparaison des fractions volumiques finales obtenues avec le PCP45 et l'OPTIMA100

On voit sur cette figure très clairement l'augmentation de la fraction volumique du culot de sédimentation en fonction de la concentration en OPTIMA100 alors que l'adjuvantation en PCP45 n'augmente que très légèrement la fraction volumique du dépôt final. Le PCP45 ne fait que diminuer le temps de compaction sans vraiment augmenter la fraction volumique en particules : il faut moins de temps en présence de fluidifiant pour atteindre la fraction volumique finale des dépôts.

V.3 Conclusion

Dans cette partie nous avons mis en évidence grâce aux nanoparticules une différence de comportement évidente entre les molécules utilisant des fonctions carboxylates (les PCP45) et les molécules à base de diphosphonates (OPTIMA100). Il est très net que

l'OPTIMA100 à un effet dispersant plus important que le PCP45 chose que nous n'avions pas vue sur les expériences de sédimentation des microparticules et sur les distributions de tailles mesurée par granulométrie. L'explication peut venir de la taille de l'OPTIMA100 bien inférieure à celle du PCP45 et également du fait que les fonctions phosphonates sont plus complexantes vis-à-vis du calcium que les fonctions carboxylates. Ces deux raisons font que l'OPTIMA100 aurait plus de faciliter a s'adsorber que le PCP45 dans un système non perturbé (non ultrasoniqué ou non cisailé).

Dans la suite nous avons fait des expériences de rhéologie afin de comparer l'effet de ces différentes molécules sur des suspensions bien plus concentrées.

Chapitre 5

VI. Rhéologie des suspensions

VI.1 Généralités

La rhéologie est la science qui étudie l'écoulement des fluides. Le principe est de mettre en écoulement un fluide avec une force connue tout en mesurant sa vitesse Figure VI.1.

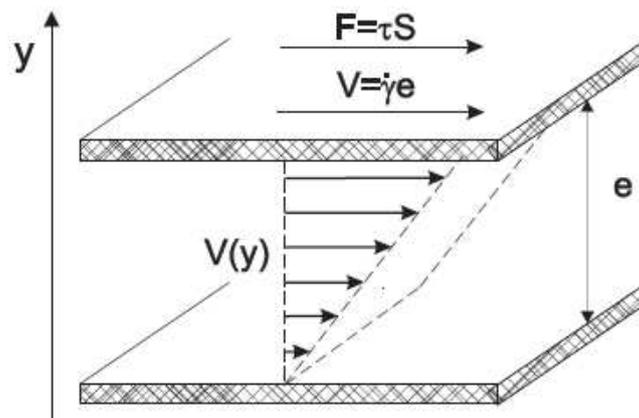


Figure VI.1 : Principe de la rhéologie

Sur la Figure VI.1 le fluide à analyser se trouve entre deux plaques espacées d'un entrefer, e . La plaque supérieure est mise en mouvement avec une vitesse V et la plaque inférieure est immobile. Il apparaît alors un gradient de vitesse à l'intérieur du fluide. La connaissance de ce gradient de vitesse appelé taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$), ainsi que de la contrainte de sollicitation (τ) permet de caractériser le fluide.

Concernant l'analyse des fluides complexes comme des suspensions de particules, des phénomènes parasites peuvent venir perturber la mesure des grandeurs rhéologiques [Coussot et Ancy., 1999]. Nous citons ici les deux majeures.

VI.1.1 Problème de glissement aux parois et de bandes de cisaillements

Lorsqu'on utilise des surfaces lisses comme outils de rhéologie on observe des phénomènes de glissements au niveau des parois. Dans les suspensions de particules le glissement est majoritairement dû à une diminution de la fraction volumique à l'interface ce qui implique une augmentation de la phase liquide. Cet excès de fluide favorise la lubrification et donc le glissement. Pour diminuer ce phénomène on peut utiliser des surfaces rugueuses à la place des surfaces lisses. Cette rugosité va permettre d'avoir une fraction volumique plus importante au niveau du sommet des rugosités et donc de diminuer le glissement [Coussot et Ancy., 1999]. Cependant il faut faire attention à la profondeur des stries, elles doivent être au moins supérieures à dix fois la taille des particules pour ne pas influencer l'écoulement. Dans les suspensions concentrées il est également possible d'utiliser une géométrie dite double hélice qui diminue fortement l'effet du glissement mais où les écoulements sont plus complexes.

VI.1.2 Problème de sédimentation

Elle est observée dans des suspensions non colloïdales lorsque les écoulements sont faibles. Les effets de glissement discutés précédemment peuvent être liés à la sédimentation. A cause de la sédimentation la fraction volumique de particules au niveau du haut de la géométrie va diminuer avec le temps d'expérience ce qui peut amener du glissement à la paroi supérieure ou des bandes de cisaillements observées sur la Figure VI.2 et Figure VI.3. La sédimentation est minimisée pour des suspensions de particules ayant une fraction volumique élevée. Le choix de la géométrie est également important et une fois encore, la géométrie double hélice limitera ces effets car elle redispersera les particules au cours de la mesure.

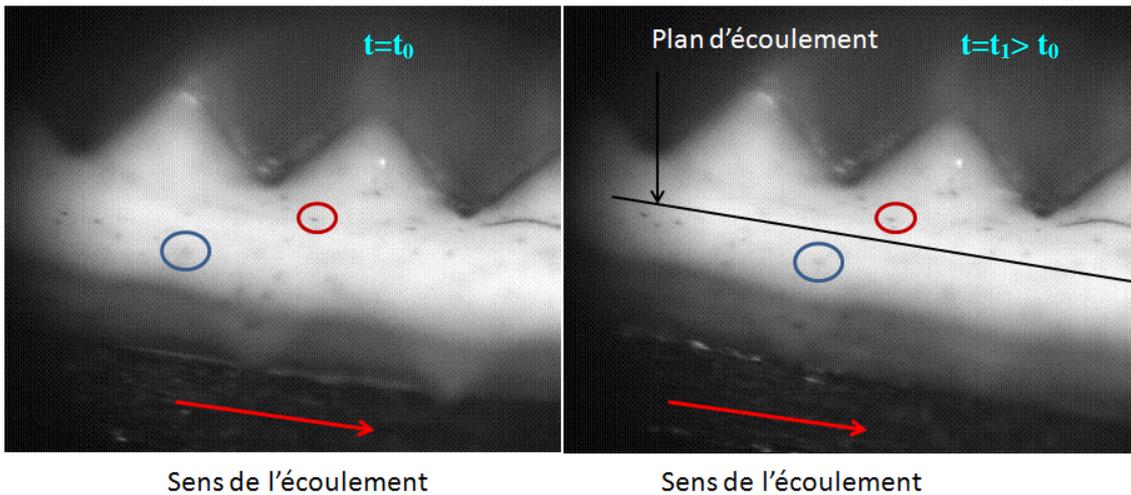


Figure VI.2 : Visualisation d'un plan d'écoulement : en dessous de la ligne noire le fluide s'écoule, au dessus le fluide ne s'écoule pas (géométrie plan/plan striés)

Sur la Figure VI.2 on observe par la tranche (visualisation de l'entrefer), l'écoulement d'une suspension de CaCO_3 dans une géométrie plan/plan striés dont le plan inférieur est en mouvement. Les points noirs sont des traceurs qui permettent de visualiser l'écoulement. La particule entourée de bleue s'écoule avec une vitesse similaire au plan en rotation tandis que la particule cerclée de rouge est quant à elle immobile. On a ici la manifestation d'une bande de cisaillement : dans tout le gap seule une partie de la suspension est cisailée. La Figure VI.3 est un cliché de la même suspension mais après un temps de quelques minutes, on voit très clairement une séparation entre une zone sombre et une zone blanche. La suspension a sédimenté dans le gap et il apparaît une couche d'eau propice au glissement ainsi qu'un retrait de la suspension au niveau de la surface libre.

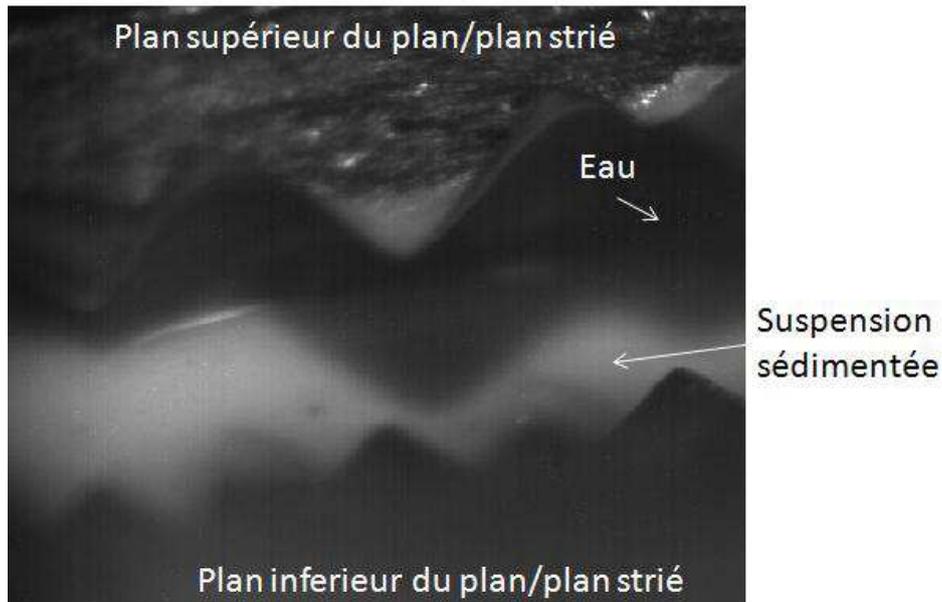


Figure VI.3 : Visualisation de la sédimentation et du glissement

Ces deux figures montrent que même avec des plans striés il peut y avoir des problèmes de sédimentation et de glissements dans l'entrefer.

Pour la comparaison des suspensions concentrées nous utiliserons alors préférentiellement une géométrie double hélice qui permet d'avoir des résultats plus reproductibles.

VI.1.3 Rhéomètre

Les rhéomètres sont constitués d'une géométrie de mesure (interchangeable), d'un bloc moteur -réducteurs et de capteurs : couple et vitesse. Ils disposent également d'un système électronique d'acquisition des données.

Du fluide présentant une viscosité constante à la suspension rhéo-épaississante en passant par une dispersion de latex dans une huile rhéo-fluidifiante, la forme ainsi que les dimensions des géométries permettent une grande flexibilité de mesures. Nous présentons dans cette partie les géométries les plus classiques ainsi que celles que nous avons utilisés. Les expériences de rhéologie ont été réalisées avec un rhéomètre Anton Paar MCR301.

VI.1.3.1 Géométrie cône/plan

Cette géométrie est constituée d'un disque inférieur fixe et d'un cône supérieur mobile de diamètres identiques. L'écartement entre ces deux pièces est fixé de façon à avoir un taux de cisaillements constant sur tout le diamètre des disques. Le cône est tronqué et a un angle au sommet très faible de un ou deux degrés (Figure VI.4).

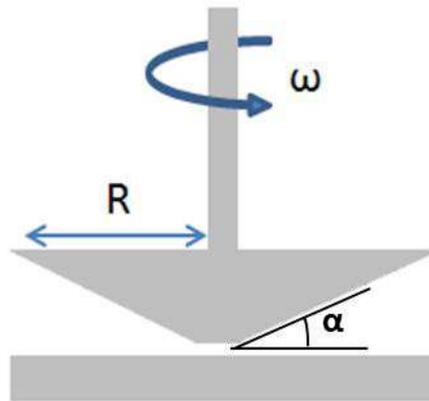


Figure VI.4 : Géométrie cône/plan

La relation entre le taux de cisaillement et la vitesse de rotation est donnée par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega}{\tan \alpha} = \frac{\omega}{\alpha} \quad (\text{IV} - 1)$$

Avec $\dot{\gamma}$: le taux de cisaillement (s^{-1}); α : l'angle au sommet du cône (radians) et ω : la vitesse angulaire exprimée en rad/s.

Dans ce cas le taux de cisaillement ne dépend pas de la distance à l'axe de la géométrie.

La relation entre la contrainte et le couple est donnée par :

$$\tau = \frac{3T}{2\pi R^3} \quad (\text{IV}-2)$$

Avec T le couple appliqué (en N.m) et τ : la contrainte en Pa

Cette géométrie est difficile à mettre en œuvre pour des suspensions de particules, d'une part parce qu'elle est sujette au glissement aux parois et d'autres part car l'entrefer est

faible ce qui peut causer des problèmes d'évaporation important pour des suspensions très concentrées.

VI.1.3.2 Géométrie plan/plan

Cette géométrie est extrêmement simple, elle se compose de deux plans parallèles de rayon R , espacés par un entrefer variable : e . Il y a deux différences majeures par rapport à la géométrie cône/plan, l'entrefer est variable (du coup il peut être adapté en fonction des tailles de particules) et le taux de cisaillement n'est pas constant en fonction de la distance à l'axe : nulle proche de l'axe et maximum en périphérie des disques. Il faut alors effectuer une correction afin d'exprimer la contrainte en fonction du taux de cisaillement. Cette géométrie est également sujette aux glissements et à la sédimentation.

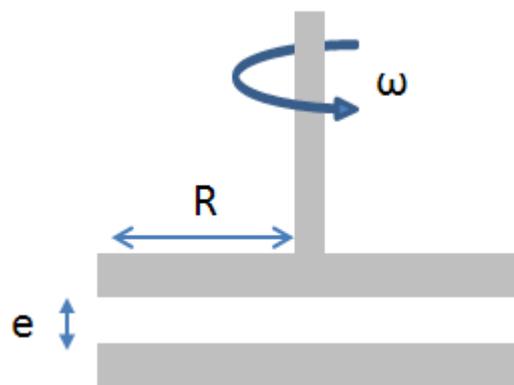


Figure VI.5 : Géométrie plan/plan

Le taux de cisaillement $\dot{\gamma}$ en fonction de la vitesse de rotation ω s'exprime par :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{e} \quad (\text{IV-3})$$

Avec les mêmes conventions que pour la géométrie cône/plan.

Le couple appliqué à l'un des deux disques s'écrit :

$$C = \int_0^R 2\pi r \tau(r) dr = \frac{2\pi}{\left(\frac{\omega}{e}\right)^3} \int_0^{R\omega/e} \dot{\gamma}^2 \tau(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma}$$

En posant $\dot{\gamma}_R = \frac{\omega R}{e}$ comme le taux de cisaillement à la périphérie des disques on obtient :

$$\tau \dot{\gamma}_R = \frac{3T}{2\pi R^3} + \frac{\dot{\gamma}_R}{2\pi R^3} \frac{dT}{d\dot{\gamma}_R} \quad (\text{IV-4})$$

Cette relation est toujours correcte mais la constante d'appareil donne la relation entre la contrainte au bord et le couple comme :

$$\tau \dot{\gamma}_R = \frac{2T}{\pi R^3} \quad (\text{IV-5})$$

Cette dernière relation n'est valable que pour un fluide Newtonien; pour un fluide de Bingham elle surestime la contrainte seuil par un facteur 4/3 (relation (IV-4) à cisaillement nul).

VI.1.3.2.1 Géométrie plan/plan striés

Afin de diminuer les effets de glissement au niveau des plans nous utiliserons une géométrie plan/plan striés. Différentes profondeurs des dents peuvent être choisies en tenant compte de la taille moyenne des particules dans la suspension. La Figure VI.6 montre le plan supérieur de cette géométrie.



Figure VI.6 : Plan strié limitant les effets de glissements à la paroi

VI.1.3.3 Géométrie double hélice

Elle est formée d'une double hélice de base cylindrique qui tourne dans une cuve cylindrique de plus grande dimensions, l'espace entre ces deux pièces est l'entrefer, e et le cisaillement du fluide s'effectue selon la direction x ; Figure VI.7.

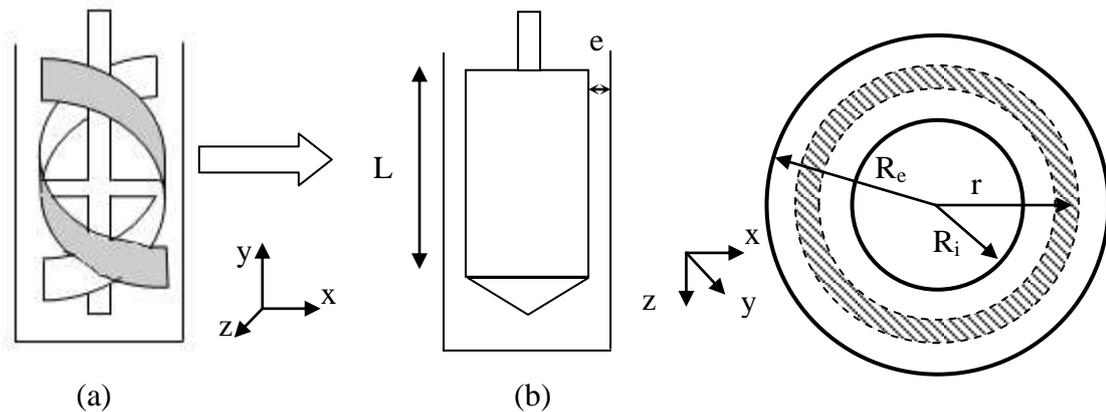


Figure VI.7 : (a) Géométrie ruban (b) Géométrie couette cylindrique (vue de face et de dessus)



Figure VI.8 : Géométrie double hélices avec son récipient

La géométrie de la double hélice se rapproche de celle dite de Couette cylindrique (Figure VI.7 (b)) mais avec une configuration géométrique beaucoup plus complexe : Figure VI.8. Pour rendre la détermination de la contrainte et du taux de cisaillement plus simples, l'approximation consiste à considérer la double hélice comme un cylindre de diamètre égal au diamètre de la double hélice.

Hypothèses :

- Pas de vitesse verticale i.e surface libre horizontale
- Pas d'écoulement au fond de la cuve (zone non cisailée)
- Pas (ou peu) d'effet de migration i.e fluide reste homogène
- Pas d'effets inertiels

Le ruban est approximé par un cylindre de rayon R_i .

La contrainte au sein de l'entrefer est donnée par la relation :

$$\tau_r = \frac{M}{2\pi L r^2}$$

Avec M le couple (N.m), L la longueur de la double hélice (m) et r la distance radiale dans l'entrefer (m).

En prenant une loi de comportement Newtonienne : $\tau(r) = \eta\dot{\gamma}(r)$

Le taux de cisaillement et la contrainte s'exprime par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\gamma}(r) = 2\Omega(R_i) \left(\frac{R_i}{r}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2 - 1} \\ \tau(r) = \eta\dot{\gamma}(r) = 2\eta\Omega(R_i) \left(\frac{R_i}{r}\right)^2 \frac{1}{\left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2 - 1} \end{array} \right.$$

Avec $\Omega(r)$ la vitesse angulaire à la distance r dans l'entrefer.

Dans le cas des suspensions, les lois de comportement sont non Newtonienne de type :

$\tau(r) = k\dot{\gamma}(r)^n$ le cisaillement ainsi que la contrainte s'expriment par :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{\gamma}(r) = \frac{2\Omega(R_i)}{n} \left(\frac{R_i}{r}\right)^{\frac{2}{n}} \frac{1}{\left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{\frac{2}{n}} - 1} \\ \tau(r) = k\dot{\gamma}(r)^n = k \left(\frac{2\Omega(R_i)}{n} \left(\frac{R_i}{r}\right)^{\frac{2}{n}} \frac{1}{\left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{\frac{2}{n}} - 1} \right)^n \end{array} \right.$$

Comme à priori k et n ne sont pas connus il faut itérer pour obtenir le résultat correct. Dans le cas de la double hélice on peut également obtenir une équation pour définir un rayon équivalent de cylindre interne qui va aussi dépendre de la consistance et de l'indice de fluidification n . En pratique il suffit de déterminer les constantes K_τ et K_γ reliant respectivement la contrainte au couple et la vitesse angulaire au taux de cisaillement en étalonnant avec des fluides Newtoniens de viscosité connue pour avoir une erreur inférieure à 30% quelques soient les caractéristiques du fluide [Aïd Kadi et al, 2002]. De plus nous nous intéressons essentiellement aux valeurs des contraintes seuils qui ne dépendent pas de l'écoulement et à des comparaisons entre les différents fluidifiants.

L'étalonnage a été réalisé à l'aide de deux huiles silicones de viscosité différentes ayant toutes deux un comportement Newtonien.

L'huile n°1 a une viscosité nominale $\eta = 118 \text{ mPa.s}$ à 25°C et l'huile n°2 une viscosité $\eta = 13\,917 \text{ mPa.s}$ à 25°C .

En utilisant comme coefficients de conversion, $K_{\gamma v} = 1 \text{ s}^{-1}/\text{min}^{-1}$ et $K_\tau = 90\,700 \text{ Pa/mNm}$, on obtient pour les deux huiles étalons les rhéogrammes présentés sur la Figure VI.9.

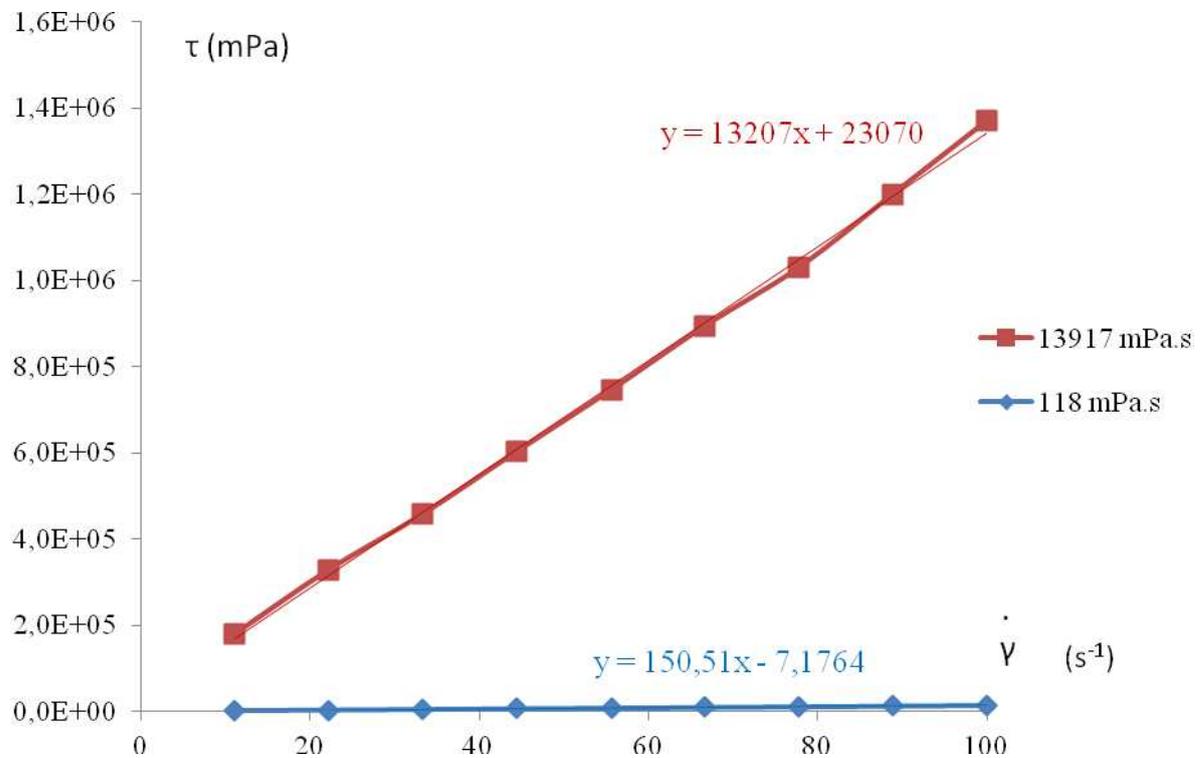


Figure VI.9: Courbe taux de cisaillement/contrainte des deux huiles d'étalonnage pour $K_{\gamma v} = 1 \text{ s}^{-1}/\text{min}^{-1}$ et $K_\tau = 90\,700 \text{ Pa/mNm}$

D'après ces courbes, nous déterminons avec la géométrie double hélice une viscosité expérimentale de 13 207 mPa.s à 25 °C pour l'huile n°2, donc proche de la viscosité nominale et de 151 mPa.s à 25 °C pour l'huile n°1, donc 30% plus importante que sa viscosité nominale. Comme nous travaillons dans des gammes de viscosité le plus souvent supérieures à 1Pa.s les paramètres $K_{\dot{\gamma}} = 1 \text{ s}^{-1}/\text{min}^{-1}$ et $K_{\tau} = 90\,700 \text{ Pa/mNm}$ semblent un bon compromis pour l'étude des suspensions concentrées.

VI.1.4 Les modèles rhéologiques

Les matériaux qui peuvent être analysés à l'aide d'un rhéomètre peuvent avoir des comportements très divers. Certains, qualifiés de visco élastique, peuvent se déformer de plusieurs dizaines de pourcent sans se rompre comme par exemple les solutions concentrées de polymères. D'autres ne s'écoulent que lorsqu'on les sollicite sous une contrainte importante comme par exemple les dentifrices, d'autres encore peuvent avoir des différences de comportement selon le mode de sollicitation: certains silicones sont très malléables lorsqu'on les manipule doucement et deviennent élastique lorsqu'ils sont sollicités rapidement. Les modèles rhéologiques, semi phénoménologiques, permettent de rendre compte de ces comportements très variés en liant la contrainte de sollicitation, τ , au taux de cisaillements, $\dot{\gamma}$.

Les fluides les plus simples sont les fluides Newtoniens pour lesquels la contrainte est liée au taux de cisaillements par la viscosité :

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

Ce sont des fluides simples comme l'eau, le miel ou des suspensions très diluées.

Le modèle de Bingham représente bien les fluides nécessitant une certaine sollicitation pour qu'ils s'écoulent. La loi de comportement s'exprime alors,

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma}$$

Avec τ_0 la contrainte seuil (Pa) nécessaire à l'écoulement du fluide.

Dans ce cas tant que la sollicitation est en dessous d'une contrainte seuil τ_0 le matériau se comporte comme un solide, si on dépasse la contrainte seuil alors il s'écoulera de façon Newtonienne : le dentifrice est un fluide de type Bingham.

On peut également rencontrer deux autres familles de fluides, ceux qui ont tendance à devenir plus fluide lorsqu'on les sollicite comme par exemple les peintures et ceux qui « durcissent » lorsqu'on les contraint comme par exemple une suspension concentrée de féculés de maïs.

Pour les peintures, il ne faut pas qu'elles tombent sur la tête du peintre lorsqu'il peint un plafond, mais il faut qu'elles s'étalent lorsqu'il passe le pinceau. Ces fluides sont appelés rhéo-fluidifiants. A l'inverse, une suspension concentrée de fécule de maïs est très liquide si on ne la sollicite pas et devient solide lorsqu'on la sollicite rapidement, ce type de fluide est nommé rhéo-épaississant. Pour ces deux types de fluide la loi de comportement est donné par :

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

Où maintenant k est la consistance et n est le paramètre d'écoulement.

Si $n < 1$ le comportement du matériau est rhéo-fluidifiant

Si $n > 1$ le comportement du matériau est rhéo-épaississant

Sur la Figure VI.10 on a représenté sur un rhéogramme les trois types de comportements rhéologiques : newtonien, rhéoépaississant et rhéofluidifiant en fonction de n.

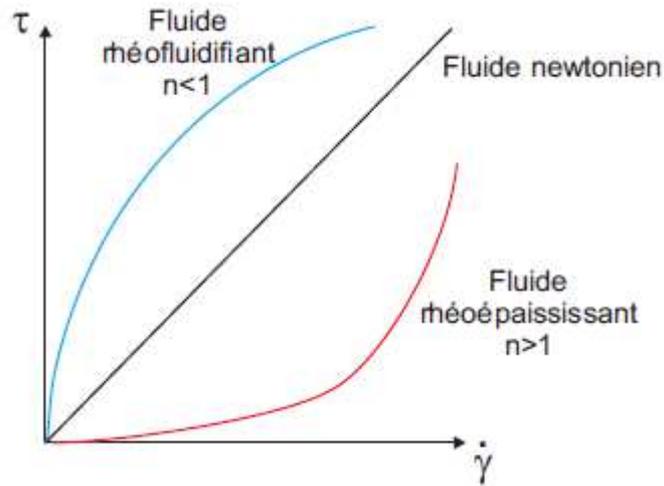


Figure VI.10 : Comportement rhéologique de trois types de fluide

Le modèle de Herschel-Bulkley, Figure VI.11, modélise le comportement de l'ensemble des fluides cités. C'est un modèle avec trois paramètres ajustables : la contrainte seuil, la consistance et le facteur d'écoulement. Ce modèle est utilisé pour comparer le comportement rhéologique des suspensions très concentrées. Il sera largement utilisé lors de la présentation des résultats.

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n$$

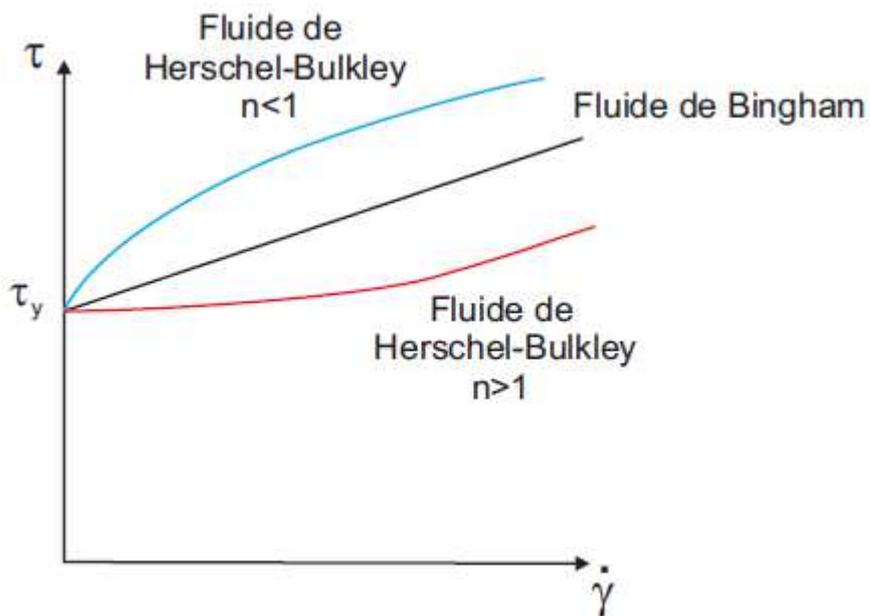


Figure VI.11 : Modèle d'Herschel-Bulkley

La Figure VI.11, retranscrits le modèle d'Herschel-Bulkley en fonction de n .

VI.2 Influence de la fraction volumique sur la viscosité

Les propriétés rhéologiques d'une suspension dépendent fortement de la fraction volumique en particules. Cette dépendance est liée au fait qu'en augmentant la fraction volumique on augmente les probabilités de rencontres entre les particules créant ainsi de forts gradients de vitesse locale (distance entre particules faible), de la friction ou encore de l'adhésion, ceci a pour effet d'augmenter la viscosité ainsi que la contrainte seuil. La connaissance des courbes de viscosité en fonction de la fraction volumique nous informe de façon qualitative du degré d'agrégation au sein des suspensions.

Nous avons mesuré pour les nanoparticules et les microparticules la viscosité de suspensions sans fluidifiant à différentes fractions volumiques. La suspension est un fluide à seuil, modélisé par l'équation de Bingham : $\tau = \tau_0 + \eta\dot{\gamma}$ où η est la viscosité plastique de la suspension, représentée en fonction de la fraction volumique ϕ_v sur la Figure VI.12.

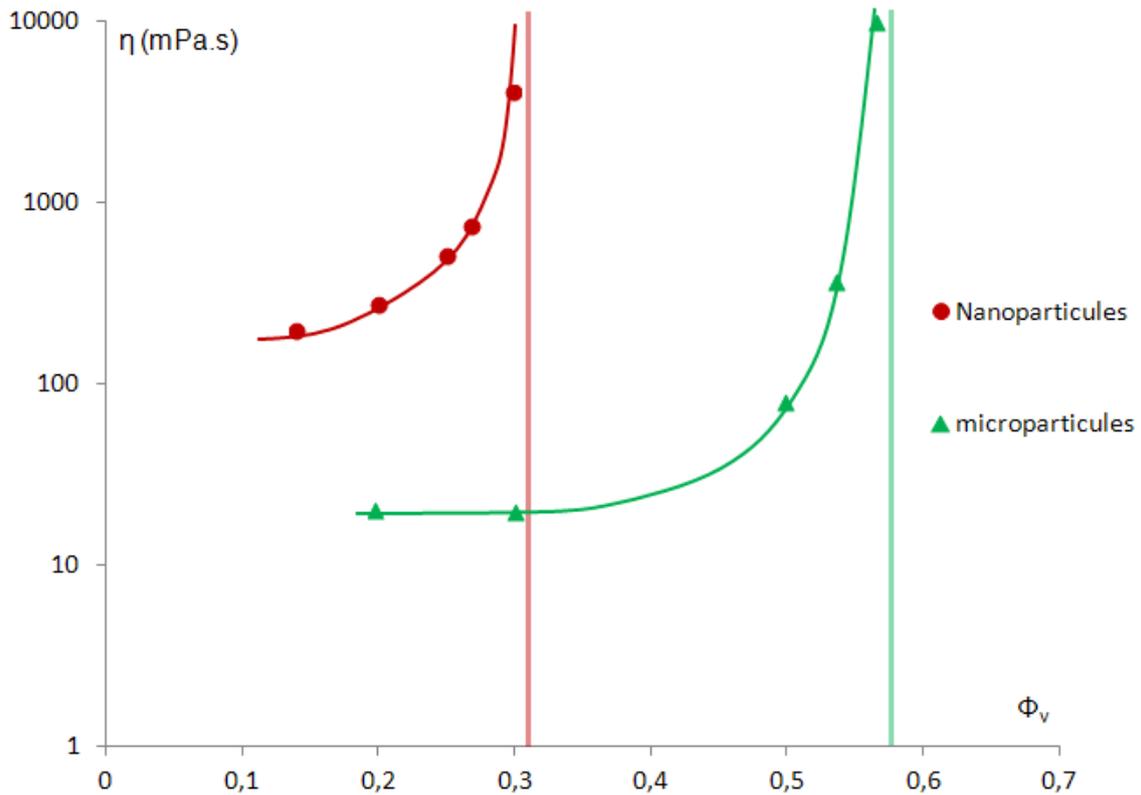


Figure VI.12 : Divergence de la viscosité en fonction de ϕ_v pour les nano et les microparticules

D'après la Figure VI.12 on remarque que la fraction volumique pour laquelle la viscosité diverge est bien plus faible sur les nanoparticules que sur les microparticules. Sur ces dernières, $\phi_{\max} = 0,58$, cette valeur se rapproche de l'empilement aléatoire de sphères dures. Ceci indique (une fois encore) que les suspensions de microparticules sont faiblement agrégées. Pour les nanoparticules la fraction volumique maximale atteignable est très faible $\phi_{\max} = 0,32$, indiquant (ici aussi) une agrégation importante, largement plus grande que dans le cas des microparticules. L'extrapolation de la viscosité pour les petites valeurs de ϕ_v est également une preuve de la forte agrégation des particules. Comme nous l'avons vu dans la partie sur la sédimentation, on est en présence dans ce cas de petites particules fortement adhésives formant un gel créant des volumes morts importants.

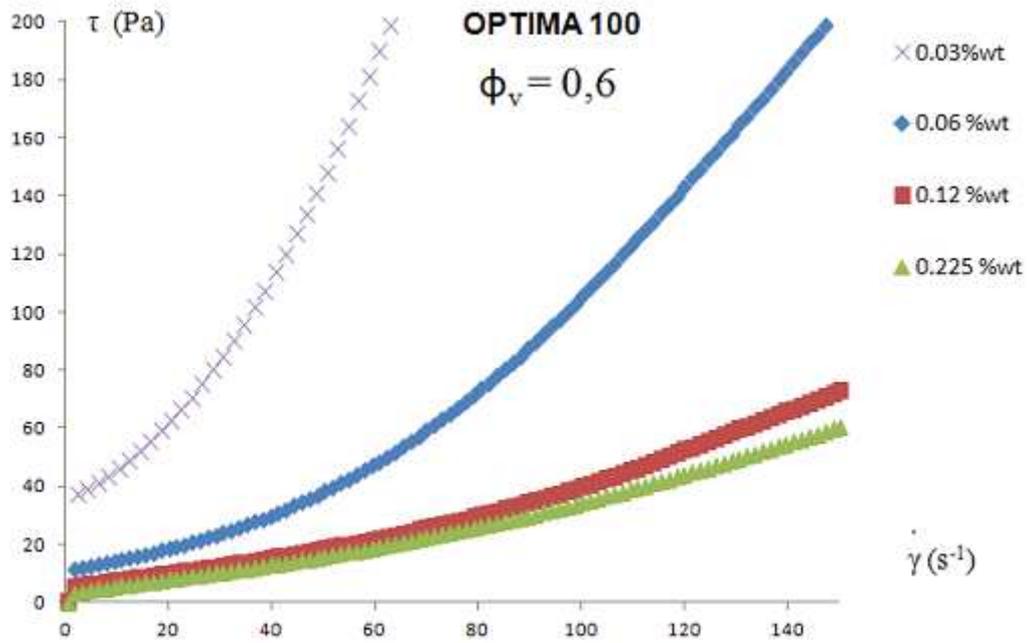
Nous voyons ici aussi que les suspensions de nanoparticules forment un système critique où l'efficacité des fluidifiants sera sans doute plus marquée que sur les microparticules même très concentrée. Si, dans le cas des microparticules, le cas est moins critique, une large partie de l'étude sera tout de même réalisée avec ces particules

car elles se rapprochent le plus (niveau granulométrie et forme) des particules de ciments.

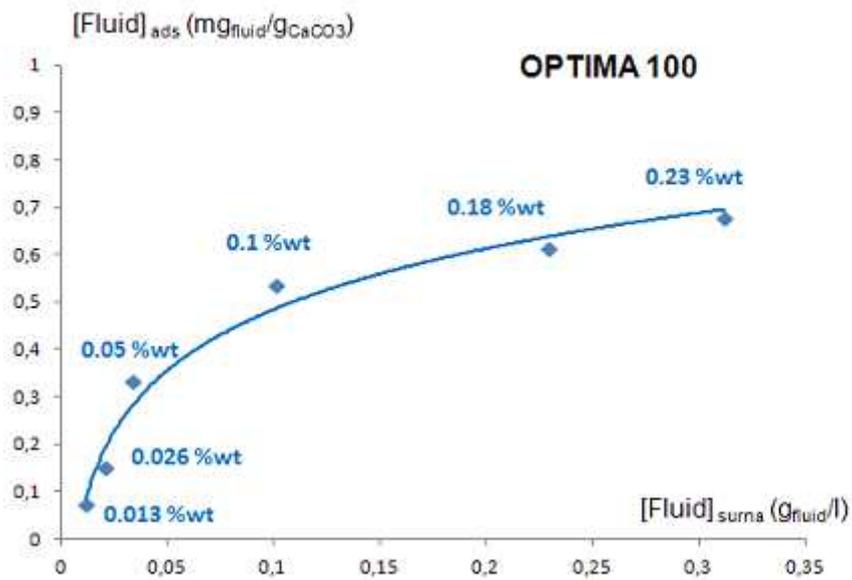
VI.3 Corrélation entre isotherme d'adsorption et rhéologie

Dans cette partie nous nous intéressons spécifiquement à l'influence de la quantité de molécules adsorbées (étudié dans la partie III.4) sur l'écoulement de suspensions concentrées de microparticules. Pour cela nous avons pris deux molécules : le PCP17 et l'OPTIMA100 et nous mettons en relation les quantités de fluidifiant adsorbées et le comportement rhéologique de la suspension de microparticules à une fraction volumique $\phi_v = 0,6$. Les expériences de rhéologie ont été réalisées avec la géométrie double hélice, la procédure expérimentale a consisté à réaliser plusieurs rampes à taux de cisaillement fixés jusqu'à ce que l'écoulement soit stable (au lieu de faire un précisaillement et une seule rampe). Les rhéogrammes présentés dans la suite sont réalisés de cette manière : Figure VI.13(a) et Figure VI.14(a).

Pour le fluidifiant, nous n'avons accès qu'à la concentration de molécules initialement introduite dans la suspension, exprimée en pourcentage massique de polymère sec par rapport aux particules (légende des figures (a)). Grâce aux isothermes d'adsorption (figure (b)) nous pouvons corréler cette concentration de molécules initialement introduite (chiffres %wt sur les figures (b)) au nombre de molécules adsorbées.

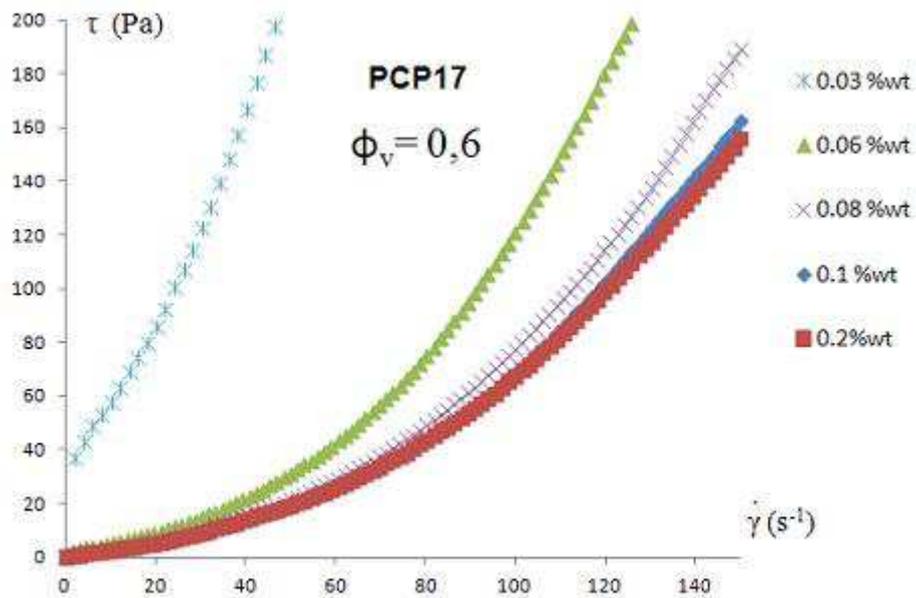


(a)

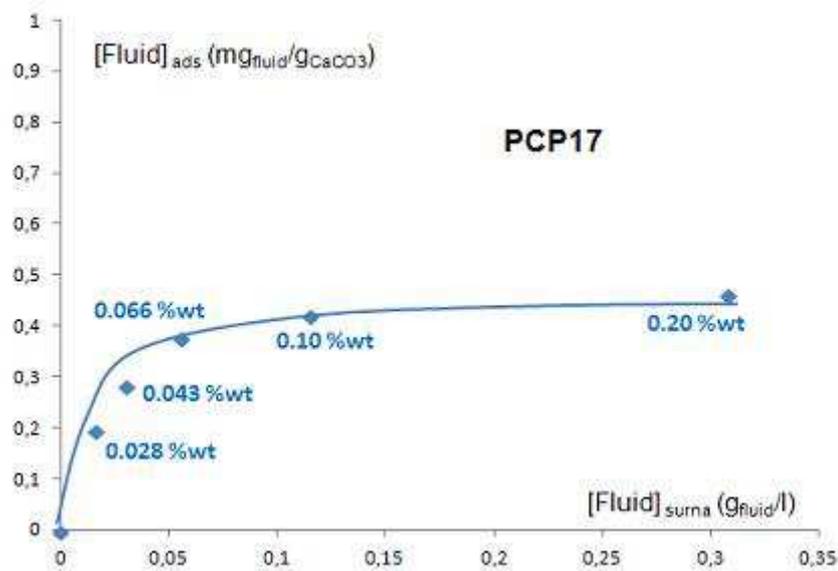


(b)

Figure VI.13: Corrélation entre les données rhéologiques (a) et l'isotherme d'adsorption (b) pour l'OPTIMA100



(a)



(b)

Figure VI.14 : Corrélation entre les données rhéologiques et l'isotherme d'adsorption pour le PCP17

Sur les Figure VI.13 et Figure VI.14 on voit sur les courbes contraintes / taux de cisaillement (partie a) que la quantité optimale de fluidifiant qui permet d'avoir le meilleur écoulement correspond au plateau de l'isotherme d'adsorption (maximum de la quantité de fluidifiant adsorbée).

On note qu'il y a un saut de contrainte pour une petite augmentation de fluidifiant lorsque l'on s'approche du plateau de l'isotherme, entre une concentration de 0,03 %wt et 0,06 %wt pour les deux molécules. On observe pour des concentrations supérieures à 0,06 %wt une diminution de la contrainte plus progressive sur l'OPTIMA100 que sur le PCP17. La Figure VI.15 met bien cette observation en évidence. Ce comportement se retrouve sur les isothermes d'adsorption où la saturation de l'OPTIMA100 est plus lente à se produire et nécessite une plus grande concentration initiale que celle du PCP17.

La Figure VI.15 représente les viscosités des suspensions adjuvantées pour un taux de cisaillement de 100 s^{-1} . A ce taux de cisaillement on peut déterminer la concentration c^* de fluidifiant nécessaire pour que la viscosité atteigne sa plus faible valeur.

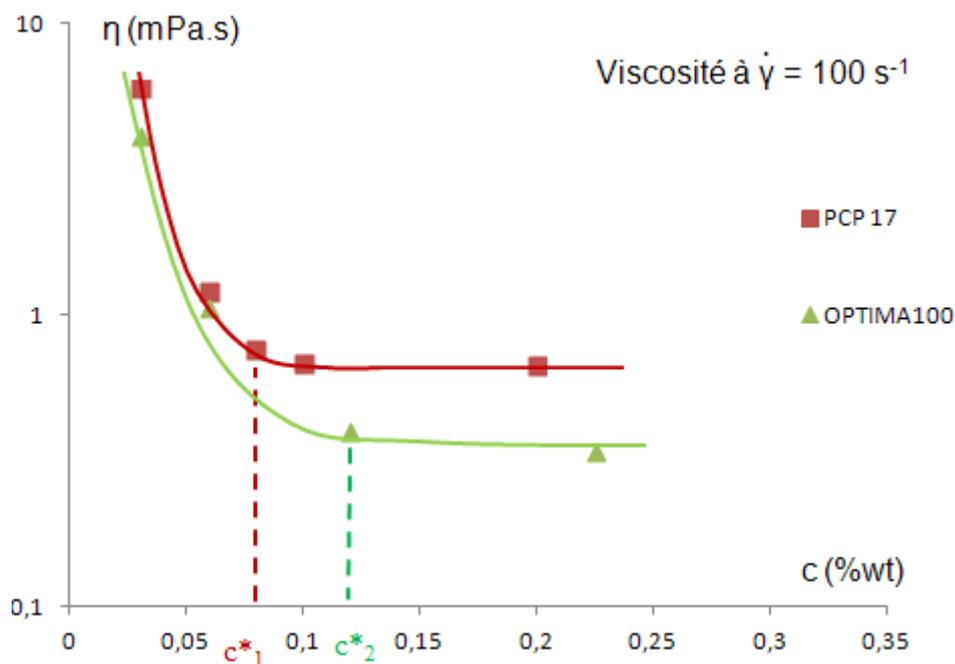


Figure VI.15: Viscosité $\eta = \tau/\dot{\gamma}$ pour $\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$ en fonction de la concentration en fluidifiant pour les deux molécules précédentes pour $\Phi_v = 0,6$

Sur cette figure on voit que cette concentration c^* est de $c^*_1 \sim 0,07 \text{ %wt}$ pour le PCP17. Pour l'OPTIMA100, c^*_2 est plus proche de $0,12 \text{ %wt}$.

Avec le PCP17 la viscosité atteinte est supérieure : le plateau de viscosité pour le PCP17 est de $\eta = 0,68 \text{ Pa.s}$ alors que pour l'OPTIMA100, $\eta_{\text{OPTIMA100}} = 0,30 \text{ Pa.s}$.

Pour le PCP17 et l'OPTIMA100, les données rhéologiques et les isothermes d'adsorptions montre qu'un des paramètres pertinent lors de la fluidification est la quantité de fluidifiant adsorbée sur les particules: plus la surface des particules est

recouverte de molécules meilleure est la rhéologie que ce soit avec le PCP ou avec l'OPTIMA100 et cela jusqu'à la concentration correspondante au plateau d'adsorption après lequel l'augmentation de concentration n'a plus d'effet.

Enfin la comparaison des viscosités entre le PCP17 et l'OPTIMA100 montre que la longueur de la chaîne ainsi que les fonctions d'ancrages ont également une importance car le PCP17 est légèrement moins bon que l'OPTIMA100. Ceci sera largement discuter dans la partie VI.4 et VI.5.

VI.4 Influence du pH sur la rhéologie du CaCO₃

Dans la partie II.5 nous avons mis en évidence que les fluidifiants précipitaient sous l'effet des ions hydroxydes et carbonates, et également mis en évidence qu'au sein des suspensions de CaCO₃ une partie des POE devaient être précipitées. Cette précipitation doit vraisemblablement influencer le pouvoir fluidifiant des molécules. Afin de vérifier cette influence nous mesurons la viscosité ainsi que la contrainte seuil des suspensions de fraction volumique $\phi_v = 0,55$ adjuvantée ou non en molécules pour différents pH. La diminution du pH est réalisée en augmentant la pression de CO₂ au sein des suspensions (pH de 7 ou 8), pour les pH supérieur à celui d'équilibre on a dû rajouter du NaOH (pH de 10, 11 et 12).

Nous vérifions tout d'abord l'effet du pH sur une suspension sans adjuvant : Figure VI.16.

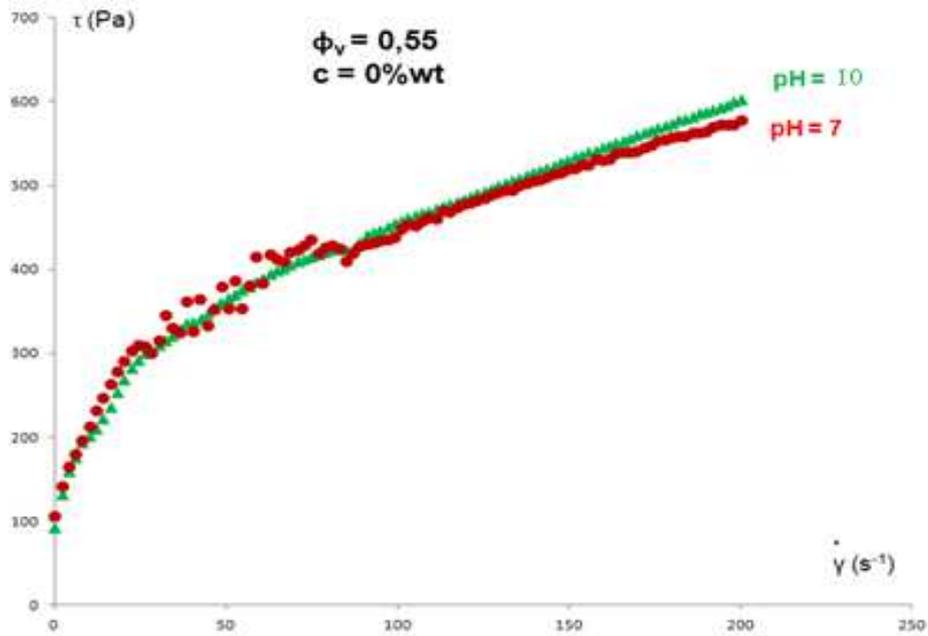


Figure VI.16: Influence du pH sur la rhéologie des suspensions de CaCO_3 concentrées sans fluidifiant: $\phi_v=0,55$

Nous voyons sur cette courbe que les suspensions présentent une contrainte seuil importante ainsi qu'une forte viscosité signe d'une mauvaise dispersion des particules ; par ailleurs elles sont rhéofluidifiantes, signe d'une désagrégation par le cisaillement. De plus la rhéologie est la même pour un pH compris entre 7 et 10. Du coup une variation de comportements rhéologique en présence de fluidifiant entre ces deux pH sera attribuée à un changement de morphologie du fluidifiant.

La Figure VI.17 est un rhéogramme de ces suspensions pour différents pH en présence de PCP45 en concentration supérieure au plateau de l'isotherme d'adsorption ($c = 0,3$ %wt).

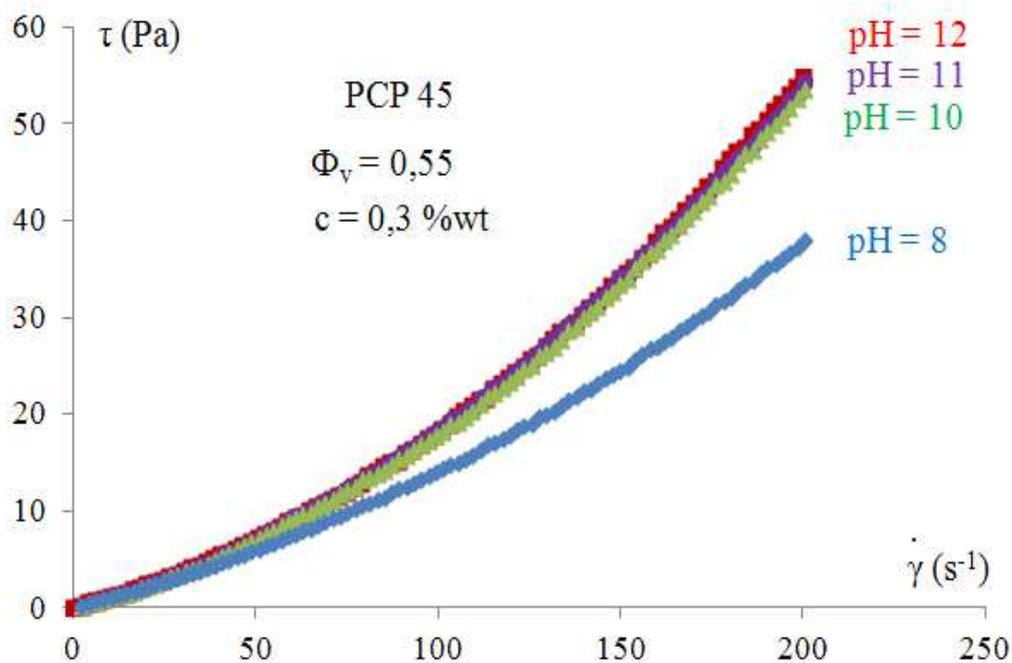


Figure VI.17: Influence du pH sur la rhéologie des suspensions concentrées adjuvantée avec le PCP45

Il apparaît sur cette figure qu'aux forts taux de cisaillements la suspension qui présente le plus faible pH a une contrainte d'écoulement plus petite que les autres. Par contre à faible taux de cisaillement, les courbes sont parfaitement superposables.

Cette expérience met bien en évidence le fait que la partie POE des molécules a un rôle dans la fluidification des suspensions concentrées. Cependant en comparant les Figure VI.16 et Figure VI.17 nous voyons que même avec des molécules en mauvais solvant, le fluidifiant fonctionne très bien pour de faibles taux de cisaillement (absence de contrainte seuil et contrainte d'écoulement beaucoup plus faible), c'est aux forts taux de cisaillement, dans la région de rhéoépaississement, que le fait d'avoir la molécule en moins bon solvant se manifeste. A ces forts cisaillements, la couche fluidifiante de polyélectrolytes est fortement compressée, il est alors possible que des molécules de tailles moyennes ne permettent plus de maintenir un écartement suffisant pour contrer les interactions de van der Waals; il en résulte une agrégation augmentant d'autant plus vite avec le taux de cisaillement que la molécule est en mauvais solvant.

Nous avons montré qu'il était possible d'agir sur l'efficacité du fluidifiant en augmentant la concentration en ions hydroxydes et carbonates.

VI.5 Suspensions concentrées de microparticules : Comparaison des fluidifiants

Dans cette partie nous réalisons une comparaison systématique des différents fluidifiants d'après les grandeurs rhéologiques d'écoulement : contrainte seuil et viscosité (consistance) obtenus sur des suspensions de fractions volumiques différentes. L'étude est réalisée avec le PCP17, le PCP45, le PCP114 et l'OPTIMA100 sur des suspensions de fractions volumique égales à 0,52 ; 0,60 et 0,64. La géométrie utilisée est la double hélice.

VI.5.1 $\phi_v = 0,52$

Dans cette section on s'intéresse aux variations de comportements rhéologiques d'une suspension concentrée ($\phi_v = 0,52$) de microparticules en fonction de la concentration en fluidifiant. Dans une première partie nous étudions le comportements rhéologique d'une suspension adjuvantée en PCP17 (Figure VI.18). Nous étudions ensuite l'efficacité des différentes molécules : PCP17, 45, 114 et l'OPTIMA100 (Figure VI.19) à cette fraction volumique.

La Figure VI.18, représente le rhéogramme d'une suspension de microparticules en fonction de la concentration en adjuvant (PCP17).

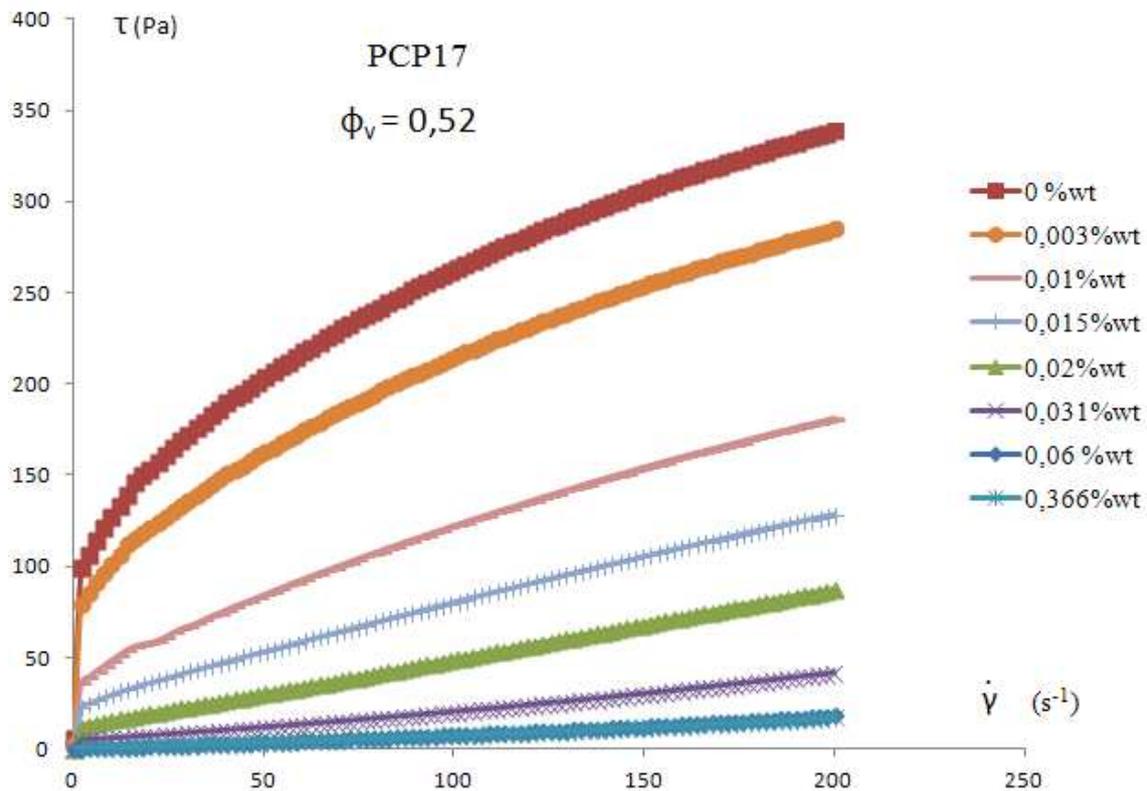


Figure VI.18 : Contraintes/taux de cisaillements en fonction de la concentration PCP17

Qualitativement sur cette figure, on voit que la suspension sans fluidifiant présente une contrainte seuil importante ainsi qu'un écoulement complexe : contrainte seuil et comportement rhéofluidifiant. En augmentant la concentration en fluidifiant, la contrainte seuil décroît et disparaît pour une concentration $c_{init} = 0,06$ %wt. On passe d'un comportement rhéofluidifiant à un comportement rhéoépaississant (Tableau 15). Ceci est la signature d'une désagglomération des suspensions par l'adjuvant mais en contrepartie d'un effet d'agrégation aux forts taux de cisaillement. Le comportement rhéologique de telles suspensions peut être modélisé par l'équation de Herschel-Bulkley.

Le Tableau 15 regroupe les grandeurs de l'expression de Herschel-Bulkley pour les rhéogrammes présentés sur la Figure VI.18.

| $\phi_v = 0,52$ adjuvantée au PCP17 | | | |
|---|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| c_{fluid} (%wt) | τ_0 (Pa) | K | n |
| 0 | 65 | 20,21 | 0,49 |
| 0,003 | 59,3 | 11,61 | 0,56 |
| 0,01 | 30,76 | 3,06 | 0,74 |
| 0,015 | 21,48 | 1,06 | 0,87 |
| 0,02 | 12,60 | 0,32 | 1,03 |
| 0,031 | 5,23 | 0,049 | 1,25 |
| 0,06 | 1,17 | 0,018 | 1,30 |
| 0,366 | 0,56 | 0,021 | 1,26 |

Tableau 15: Grandeurs rhéologiques des suspensions de microparticules avec $v=0,52$ adjuvantées en PCP17

On observe d'après le Tableau 15 une augmentation continue de n avec l'augmentation de la concentration d'adjuvant et une diminution toute aussi continue de τ_0 . En absence de fluidifiant le comportement de la pâte est fortement rhéofluidifiante ($n = 0,49$) puis passe par un comportement newtonien ($n=1$) pour finalement devenir rhéo épaisissante ($n \sim 1,25$).

On peut déterminer de façon plus précise la fin du gain de l'adjuvantation : dans le cas du PCP17, la consistance ainsi que n ne varient plus à partir d'une concentration de 0,06%wt, au-delà seule la contrainte seuil diminue.

Le fait d'avoir une contrainte seuil très faible ainsi qu'un comportement quasi Newtonien montre que le PCP17 permet d'obtenir des suspensions bien dispersées pour cette fraction volumique en particules. On a comparé les différentes molécules fluidifiantes à cette fraction volumique de 0,52 afin de voir s'il y avait des différences notables de comportements.

Sur la Figure VI.19 nous présentons les rhéogrammes des suspensions adjuvantées avec le PCP17, 45, 114 ainsi qu'avec l'OPTIMA100. La concentration de fluidifiant est celle pour laquelle une augmentation de la concentration en fluidifiant ne diminue plus la consistance.

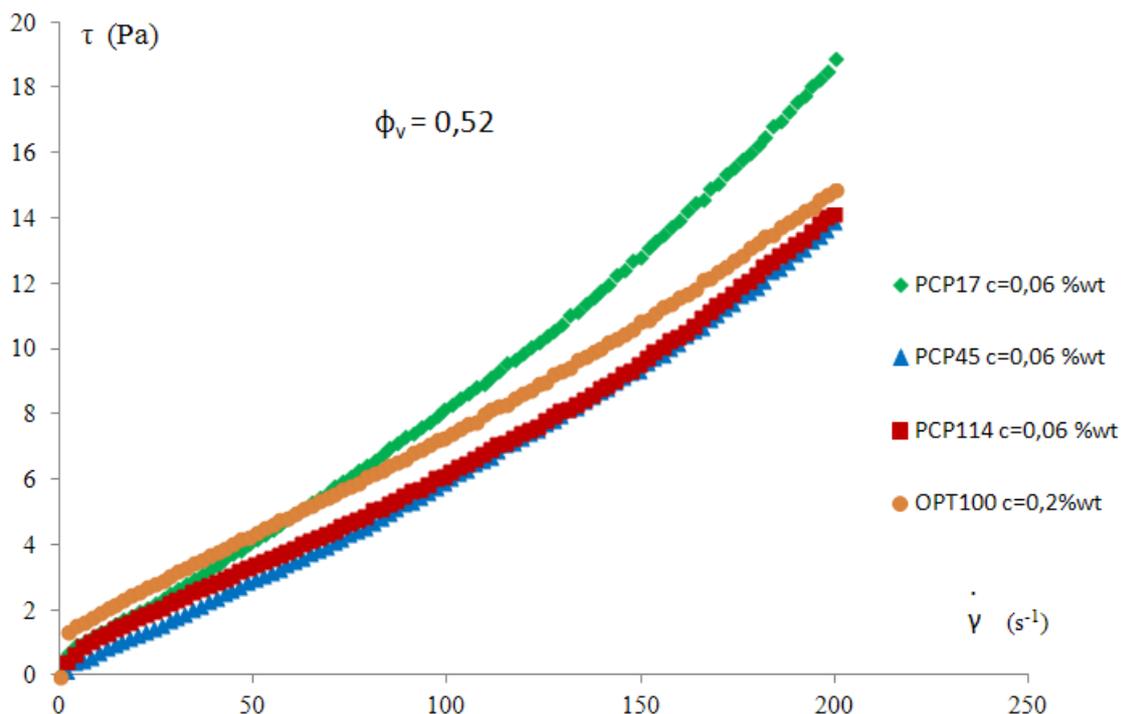


Figure VI.19 : Contraintes/taux de cisaillements pour les différents adjuvants introduits a l'optimum d'efficacité

Les comportements rhéologiques sont très similaires entre les différentes molécules. Tout comme avec le PCP17 on voit que le comportement est quasi Newtonien avec une contrainte seuil très faible. Comme on s'y attendait toutes les molécules permettent de désagglomérer ces suspensions. Les paramètres correspondants au modèle de Herschel-Bulkley sont donnés dans le Tableau 16.

| $\phi_v = 0,52$ adjuvantée | | | | |
|----------------------------|-----------|---------------|------------|------|
| | c (%wt) | τ_0 (Pa) | K (Pa.s) | n |
| PCP17 | 0,06 | 1,17 | 0,018 | 1,30 |
| PCP45 | 0,06 | 0,56 | 0,016 | 1,27 |
| PCP114 | 0,06 | 1,25 | 0,010 | 1,35 |
| OPTIMA100 | 0,2 | 1,72 | 0,025 | 1,18 |

Tableau 16 : Grandeurs rhéologiques des suspensions adjuvantées à leur optimum pour $\phi_v = 0,52$

Grâce à ces paramètres on voit de faibles nuances de comportements :

- Pour atteindre la viscosité minimale avec l'OPTIMA100 il faut en mettre davantage qu'avec les différents PCP (0,2 %wt pour l'OPTIMA100 contre 0,06 %wt pour les PCP) et malgré cela il perdure une petite contrainte seuil.
- La consistance minimale atteinte sur les suspensions adjuvantées en PCP45 et en PCP114 est légèrement plus faible que celle adjuvantée en PCP17.

Le premier point s'explique par la taille des molécules. Effectivement l'OPTIMA100 est une molécule de petite taille avec de fortes capacités d'adsorption, il va donc en falloir davantage pour recouvrir efficacement la surface et créer la protection optimale entre les particules. Les rayons de giration des PCP sont plus grands. Il faut donc une masse plus petite pour recouvrir la surface de façon efficace. Ces remarques sont par ailleurs confortées par les observations faites sur les isothermes, l'adsorption est plus progressive pour l'OPTIMA100 et « la densification » s'effectue petit à petit lors de l'ajout des molécules.

Le deuxième point s'explique par la différence des longueurs des chaînes entre les PCP. Une chaîne plus longue est plus efficace contre l'agrégation.

A cette fraction volumique de $\phi_v = 0,52$; les différentes molécules ont une efficacité comparable. L'épaisseur de la couche adsorbée est suffisante pour empêcher l'agrégation, sauf pour des cisaillements importants pour lesquels on observe un début de rhéoépaississement Figure VI.19.

VI.5.2 $\phi_v = 0,60$

Comme nous l'avons vu sur la Figure VI.19 les différences d'efficacités entre les molécules fluidifiantes à $\phi_v = 0,52$ sont très faibles.

Nous avons alors fait une étude comparative sur des suspensions plus concentrées où le comportement rhéo épaisissant des suspensions est plus prononcé. La Figure VI.20 présente les courbes d'écoulements des différentes molécules au sein de suspensions de microparticules de fraction volumique $\phi_v = 0,6$.

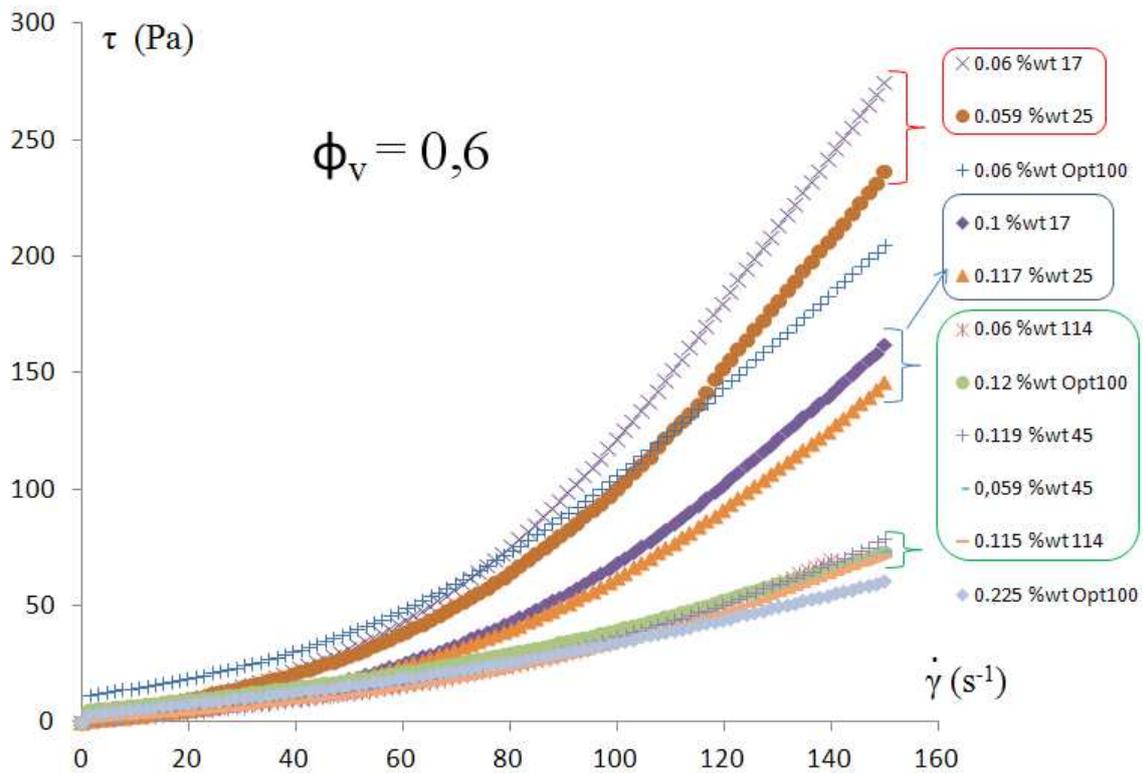


Figure VI.20 : Courbes contraintes/taux de cisaillement des suspensions adjuvantées avec les différentes molécules

En examinant la Figure VI.20, trois groupes d'écoulement se distinguent:

- Le groupe rouge, où le rhéoépaississement est le plus important : Les PCP17 et PCP25 à $c \sim 0,06$ %wt (concentration optimale sur des suspensions à $\phi_v = 0,52$).
- Le groupe bleu, où le rhéoépaississement est intermédiaire : on retrouve les PCP17 et PCP25 à $c \sim 0,11$ %wt.
- Le groupe vert, où le rhéoépaississement est le plus faible : Les PCP114 et 45 à 0.06 %wt et 0.11 %wt en concentration.

L'OPTIMA100 quand a lui présente la même efficacité que les PCP45 et 114 avec un petit gain supplémentaire si on le dose plus.

Nous pouvons alors réaliser un classement dans l'ordre croissant de la consistance à même concentration en fluidifiant $c \sim 0,12$ % wt :

$$\text{PCP 17} < \text{PCP 25} < \text{PCP 45} \sim \text{PCP 114} \sim \text{OPTIMA100}$$

D'après ce classement on observe un gain en rhéologie en augmentant la longueur de la chaîne POE mais ceci jusqu'à une longueur de 45 motifs (Figure VI.21).

Par ailleurs l'OPTIMA100 n'est pas meilleur que les PCP45 ou 114 pour une concentration de 0,12 %wt alors qu'avec l'OPTIMA100 si l'on en met davantage -à hauteur de 0,225 %wt- on diminue encore le rhéoépaississement : l'OPTIMA100 devient alors le meilleur fluidifiant mais au prix d'une quantité deux fois plus grande.

Dans le Tableau 17 on a reporté les grandeurs rhéologiques obtenues grâce à la modélisation de Herschel-Bulkley pour un $\dot{\gamma}$ compris entre 0 et 80 s^{-1} .

| $\phi_v = 0,60$ adjuvantée | | | | |
|--|--------------------|---------------|-------|------|
| | $c_{fluid} (\%wt)$ | $\tau_0 (Pa)$ | K | n |
| PCP17 | 0,10 | 1,7 | 0,014 | 1,8 |
| PCP25 | 0,12 | 1,8 | 0,019 | 1,73 |
| PCP45 | 0,12 | 0,75 | 0,04 | 1,47 |
| PCP114 | 0,11 | 1,16 | 0,03 | 1,47 |
| OPTIMA100 | 0,12 | 5,85 | 0,07 | 1,32 |
| OPTIMA100 | 0,22 | 3,88 | 0,09 | 1,24 |

Tableau 17 : Grandeurs rhéologiques des suspensions adjuvantées à leur optimum pour $\phi_v = 0,60$

D'après ce tableau, en ce qui concerne les contraintes seuil, nous voyons que le classement précédent est quelque peu modifié. L'OPTIMA 100, présentant le plus faible indice d'écoulement à fort taux de cisaillement, a une contrainte seuil nettement plus importante que le PCP114 et le PCP45 (chose que nous avons déjà observée pour $\phi_v = 0,52$). Il apparaît donc que l'OPTIMA100 est moins efficace pour diminuer la contrainte seuil que les différents polyméthacrylates, ce qui est à priori assez compréhensible, puisque le rayon de giration de l'OPTIMA est de 1,7nm contre 5,3nm pour le PCP45 par exemple (Tableau 8). Par contre lors de l'écoulement l'OPTIMA100 résiste mieux

aux forces de compression hydrodynamiques, maintenant ainsi les particules à distance, ce qui résulterait de la plus grande densité de la couche adsorbée observée à l'aide de l'isotherme qui rendrait moins compressible la couche de polymère.

La Figure VI.21 montre l'influence de la longueur de la chaîne POE sur le rhéo-épaississement (on a simplement reporté les courbes d'écoulements à $c = 0,12$ %wt des différents PCP de la Figure VI.20).

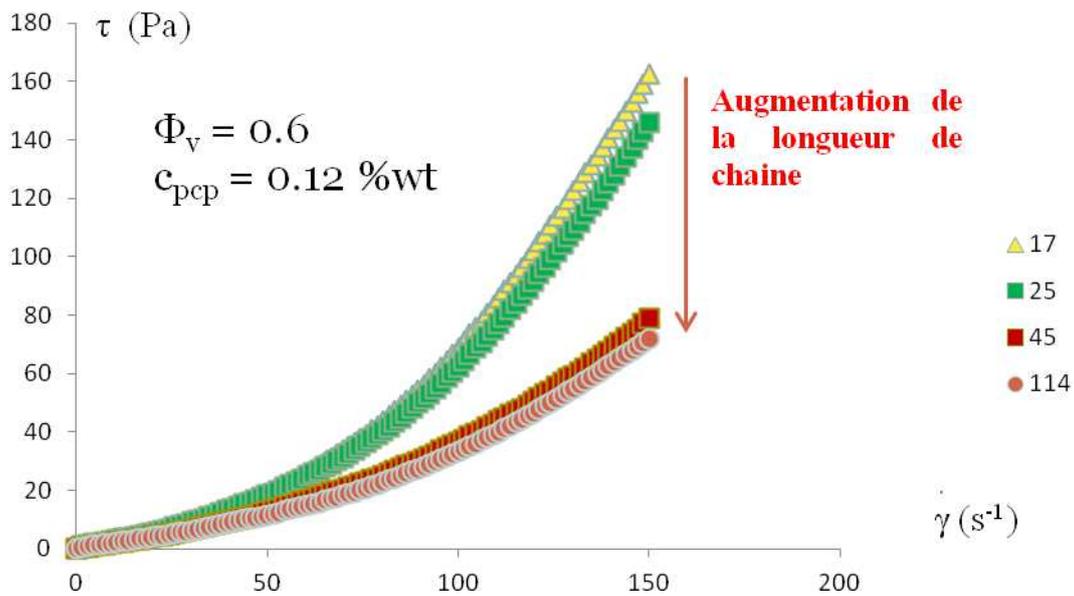


Figure VI.21 : Rhéoépaississement : Influence de la longueur de la chaîne POE des PCP

Il apparaît sur cette figure que le rhéoépaississement diminue en fonction de la longueur de la chaîne. De 17 à 25 motifs la diminution est petite, ensuite il y a un saut de 25 à 45 motifs puis de nouveau une faible diminution de 45 à 114 motifs. Ceci montre que la longueur de la chaîne POE a son importance mais pas seulement. La quantité de molécules adsorbées ainsi que la conformation de la molécule à la surface des particules est aussi à prendre en compte. Effectivement le PCP45 s'adsorbe en plus grande quantité que le PCP114 (du fait de sa faible longueur de chaîne), on en revient alors au fait qu'une plus importante densité de couvertures des molécules à la surface des particules est un facteur important pour diminuer le rhéoépaississement à haut taux de cisaillement.

Toujours dans l'idée de pousser le fluidifiant dans ses derniers retranchements nous avons alors testé le PCP114, le PCP45 et l'OPTIMA100 à une fraction volumique encore plus élevée

VI.5.3 $\phi_v = 0,64$

Dans ces expériences les suspensions ont été précisillées pendant 5mn à $10s^{-1}$ de façon identique avant de faire une rampe de contrainte.

PCP 114

La Figure VI.22 montre l'évolution du comportement rhéologique d'une suspension à $\phi_v = 0,64$ en fonction de la concentration de PCP114.

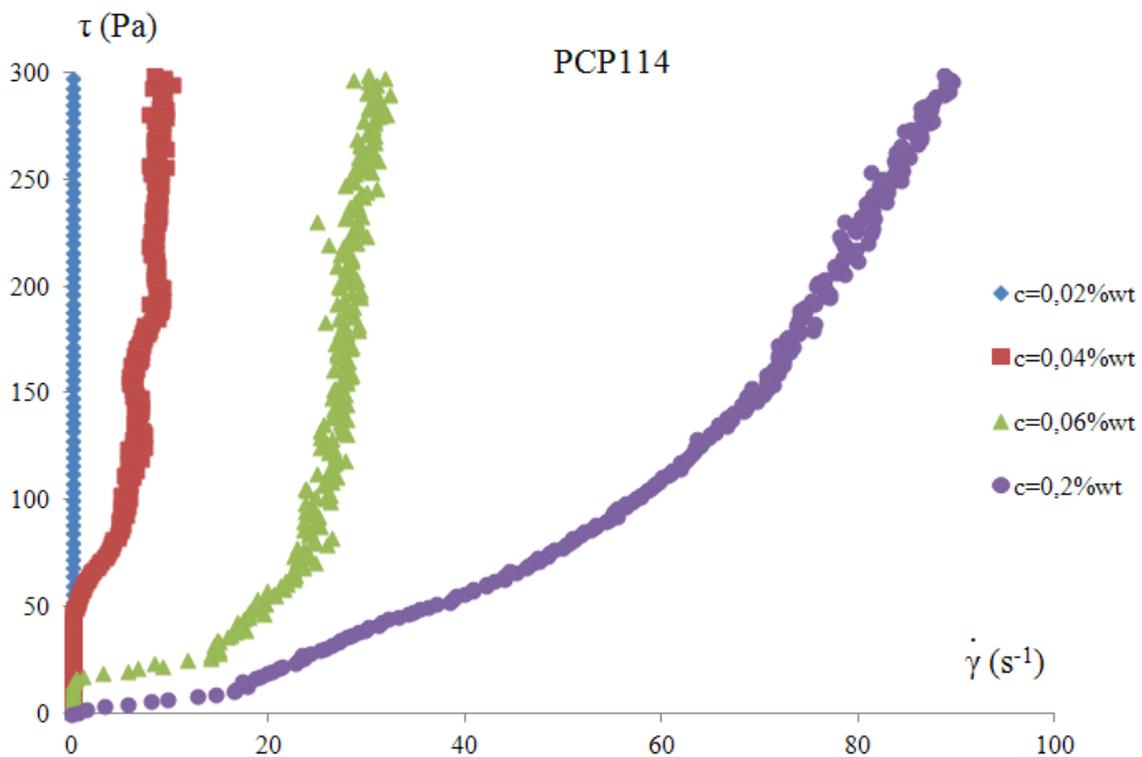


Figure VI.22 : Comportement rhéologique à $\phi_v = 0,64$ en fonction de la concentration de PCP114

D'après cette courbe on observe qu'en ne mettant qu'une faible quantité de fluidifiant, $c < 0,02\%wt$ la contrainte seuil est très élevée et non mesurable. Le comportement est identique à celui observé sur des suspensions de microparticules de fraction volumique plus faible où l'on observe une diminution de la contrainte seuil ainsi que de la contrainte d'écoulement en fonction de la concentration en fluidifiant.

Comparaison des différents molécules à la concentration $c = 0,2\%wt$

Sur la Figure VI.23 on présente le rhéogramme des différentes molécules adjuvantées à la concentration optimale pour le PCP45, 114 et l'OPTIMA100.

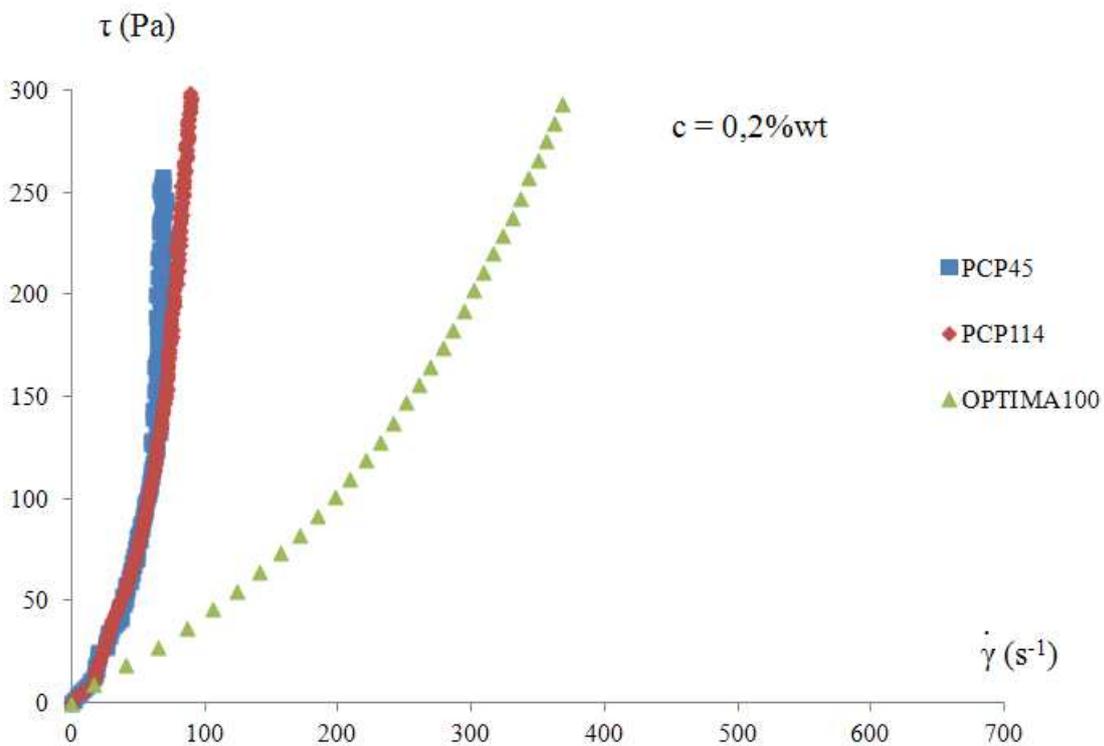


Figure VI.23 : Comportement rhéologique à $\phi_v = 0,64$ en fonction du fluidifiant

A cette fraction volumique très élevée il apparaît une nette différence de comportement entre l'OPTIMA100 et les PCP, chose qui n'avait pas été observée jusque là sur les microparticules. L'OPTIMA100 présente de loin la meilleure efficacité. Les adjuvants PCP45 et PCP114 ont quand à eux un comportement identique sur la suspension. On voit à nouveau que la longueur de la chaîne n'est pas le facteur déterminant de l'efficacité des fluidifiants.

A ces fractions volumiques nous avons pu mesurer les modules élastiques des suspensions. Ils ont été réalisés en restant dans le domaine linéaire des faibles déformations. Les déformations appliquées sont comprises entre 2.10^{-5} et 2.10^{-3} avec une fréquence d'oscillation de 10 Hz. Bien que les suspensions soient très concentrées, les modules élastiques sont souvent à la limite du mesurable; leurs valeurs sont reportées dans le Tableau 18.

| PCP45 | | | | |
|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|------------|
| c(%wt) | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,2 |
| G'(Pa) | 21000 | 600 | | |
| τ_0 (Pa) | >2750 | 13 | 7,3 | < 1 |
| PCP114 | | | | |
| c(%wt) | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,2 |
| G'(Pa) | 19000 | 2000 | 400 | |
| τ_0 (Pa) | >2000 | 46,2 | 17 | < 1 |
| OPTIMA100 | | | | |
| c(%wt) | 0,02 | 0,04 | 0,06 | 0,2 |
| G'(Pa) | 7000 | 800 | 150 | |
| τ_0 (Pa) | 500 | 26,5 | 5 | < 1 |

Tableau 18 : Module élastique G_0 et contrainte seuil à $\phi_v=0,64$

Sur le Tableau 18, on visualise bien le même comportement que celui observé en écoulement : l'OPTIMA100 lorsqu'il est suffisamment adjuvanté présente le plus faible module élastique ainsi que la plus faible contrainte seuil.

Cette étude comparative entre les différentes molécules a montré que la longueur de la chaîne latérale POE a son importance pour améliorer les propriétés d'écoulements des suspensions mais qu'à partir d'une certaine longueur de chaîne, dans notre cas 45 motifs, l'augmentation de la longueur de la chaîne n'entraîne pas une amélioration de la rhéologie. Il est ressorti des expériences réalisées à $\phi_v \geq 0,6$ que la densité de couverture

ainsi que la nature des fonctions d'ancrages étaient des paramètres importants car le PCP45 et l'OPTIMA100 sont soit équivalents au PCP114, soit meilleurs.

VI.6 Rhéo-épaississement, fraction volumique élevée :

$$\phi_v \geq 0,60$$

L'augmentation de la fraction volumique non seulement entraîne une augmentation de la contrainte seuil, due à un accroissement de nombre de contact entre particules et à une diminution de l'épaisseur de la couche de polymère, mais aussi conduit souvent à un rhéo-épaississement et/ou un phénomène de blocage appelé « phénomène de jamming ». Deux types de rhéo-épaississement peuvent être considérés : dans le premier type, qui est un cas général, il y a un changement de régime d'un comportement rhéo-fluidifiant vers un comportement rhéo-épaississant. Ce changement de régime intervient quand les forces hydrodynamiques dominent les forces Browniennes, autrement dit, quand le nombre de Péclet devient largement supérieur à l'unité ; dans ce cas la viscosité augmente pour atteindre une valeur limite caractéristique d'une suspension de sphères dures sans mouvement Brownien [Brady et Bossis., 1985]. Dans le deuxième type, un saut soudain de la contrainte est observé à un taux de cisaillement critique ou une diminution soudaine du taux de cisaillements par augmentation de la contrainte. Ce genre de comportement, d'abord décrit par [Hofman., 1982], a été attribué à une transition ordre-désordre qui peut se produire lorsque la structure bien organisée d'une suspension en écoulement est soudainement détruite et transformée en agrégats (ou granulats) tournants ; cela peut avoir lieu dans des suspensions monodisperses où les particules peuvent être arrangées en couches planes s'écoulant à des vitesses différentes. [Boersma et al., 1990] ont déduit un taux de cisaillement critique en considérant l'égalité entre la force de lubrification ($\propto \eta \dot{\gamma} a^2 / h$) et la force de répulsion permettant ainsi, de relier le taux de cisaillement critique à la fraction volumique (étant après avoir relié la séparation h à la fraction volumique). Dans les suspensions polydisperses, cette transition n'est pas toujours clairement liée à une transition ordre-désordre, mais plutôt à la création d'un réseau de particules en contact qui forment des chaînes de contrainte similaires à celles observées dans un milieu

granulaire [Cates et al., 1998] ; ces réseaux solides transitoires de particules, donnent lieu à une contrainte, ou à une fluctuation de contrainte, qui peut montrer un régime avec des oscillations bien définies [Lootens et al., 2003]. Le taux de cisaillement critique pour lequel le réseau solide des particules va remplir toute la cellule et générer des contraintes normales peut dépendre de la taille de la cellule [Fall et al., 2008].

Dans cette partie nous étudions le comportement d'une molécule fluidifiante sur le rhéoépaississant et le blocage des suspensions concentrées. Notamment l'apparition du rhéoépaississement et du blocage en fonction de la concentration en adjuvant. Nous présenterons également quelques résultats obtenus avec un rhéomètre provenant de la société CAD permettant l'étude de suspensions très concentrées.

VI.6.1 $\phi_v = 0,60$

Nous voulions réaliser un faisceau de courbes de viscosité en fonction du taux de cisaillement à cette fraction volumique en partant d'une concentration nulle en fluidifiant jusqu'à la concentration optimale. Mais comme nous le voyons sur la Figure VI.12, la viscosité des suspensions de microparticules diverge autour d'une fraction volumique de 0,58. Il n'est alors pas possible à cette fraction volumique, sans fluidifiants d'avoir une suspension suffisamment homogène et « liquide » pour pouvoir faire des mesures en rhéologie rotationnelle. La suspension est pâteuse et se fracture à la moindre sollicitation. A une fraction volumique de particules égale à 0,60 il est alors obligatoire d'adjuvanter les suspensions pour pouvoir les étudier.

La Figure VI.24 montre l'évolution de la viscosité pour des suspensions à différentes concentration en PCP17.

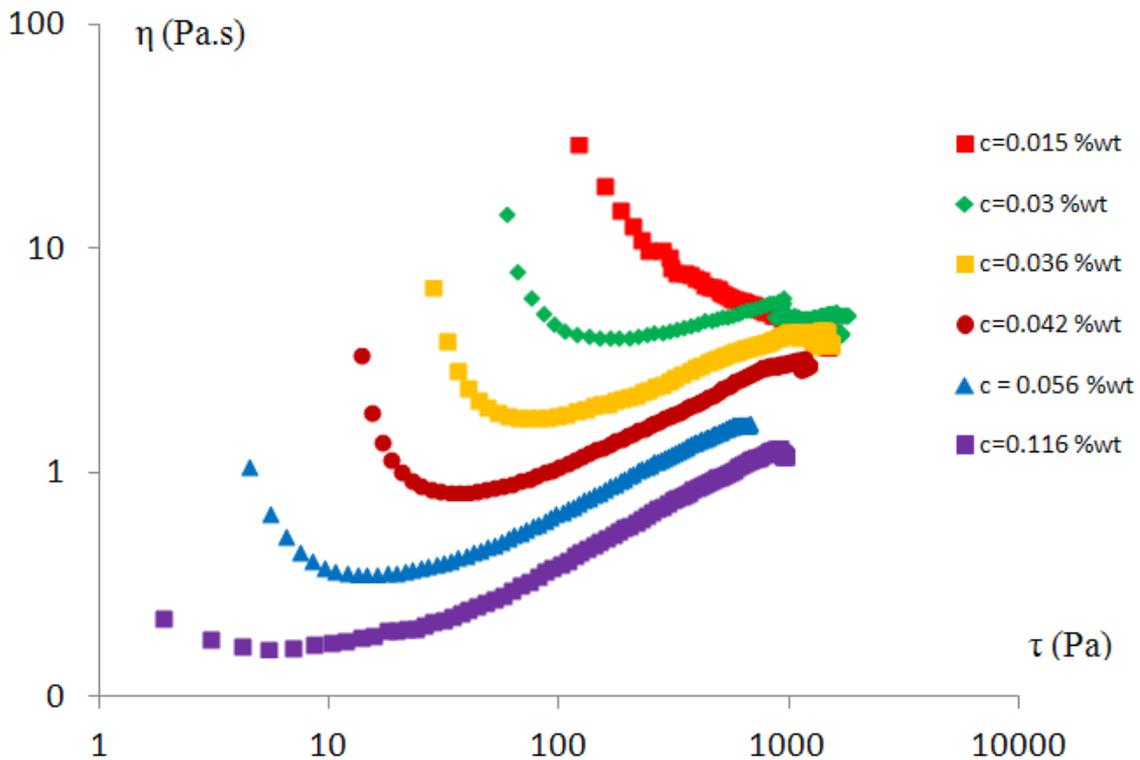


Figure VI.24 : Apparition du rhéo épaissement par diminution de la contrainte seuil, suspension de fraction volumique égale à 0,6 adjuvantée en PCP17

Sur cette figure le comportement rhéologique de la suspension est rhéo-épaississant. On remarque que le comportement rhéoépaississant, qui n'existe pas à la plus faible concentration de fluidifiant, apparaît progressivement lorsque l'on augmente la proportion de fluidifiant. Ce comportement a été observé par [Brown et al., 2010] sur des suspensions de particules magnétiques où les interactions inter particulaires sont modifiées par l'intensité des champs appliqués. Dans notre cas ce sont les molécules fluidifiantes qui remplissent ce rôle et les observations sont équivalentes. Pour les faibles valeurs de c , la désagrégation des particules au seuil de l'écoulement masque le rhéoépaississement. Ce comportement est observé pour des suspensions ayant une fraction volumique supérieure à 0,5. Nous avons augmenté la fraction volumique jusqu'aux limites de reproductibilité des mesures afin de voir si ce comportement était également observable à plus forte fraction volumique.

VI.6.2 $\phi_v = 0,64$

La fraction volumique maximale atteignable en adjuvantant les suspensions est de 0,68. Pour faire apparaître plus clairement le phénomène de blocage et de rhéoépaississement, il nous faut monter à des taux de cisaillements important, de l'ordre de 1000 s^{-1} . Nous avons alors utilisé la géométrie plan / plan striés à la place de la géométrie double hélice pour ces expériences. A $\phi_v = 0,64$ il faut, pour avoir des mesures rhéologiques reproductibles, mettre une quantité de fluidifiant minimale de l'ordre de 0,1%wt. Avec cette quantité de fluidifiant la contrainte seuil a complètement disparue. Le comportement est fortement rhéo-épaississant et présente des parties bloquantes s'il n'y a pas suffisamment de fluidifiants (courbe orange de la Figure VI.25). Pour des concentrations en fluidifiant plus élevées on observe différents domaines d'écoulement (courbe bleue de la Figure VI.25).

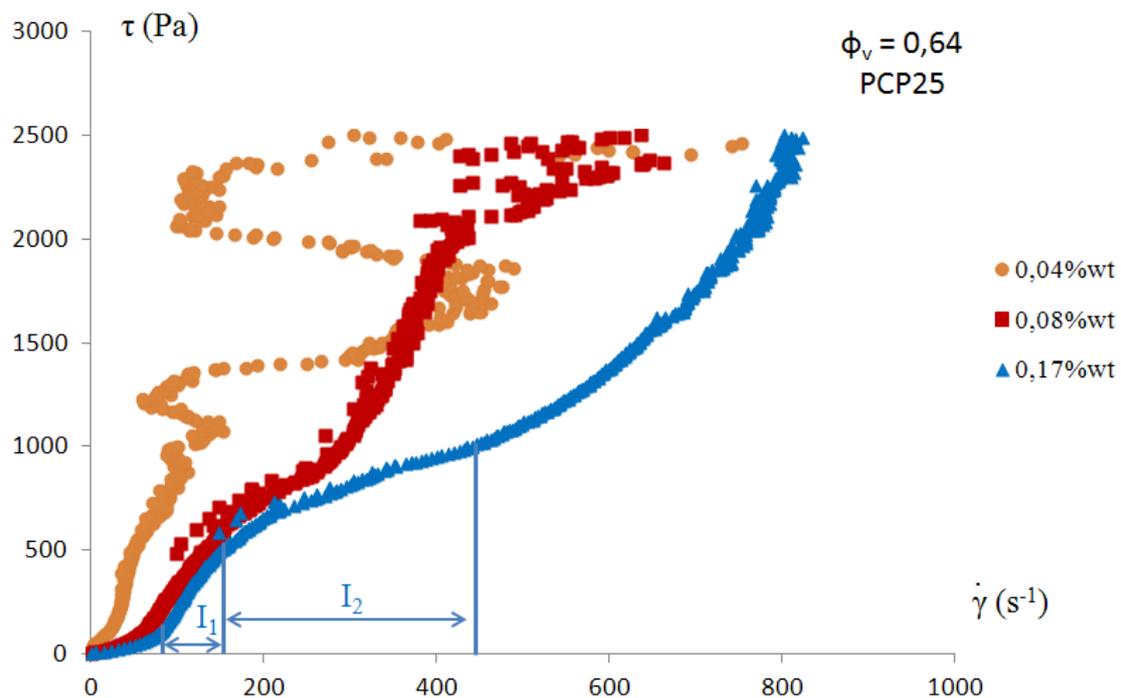


Figure VI.25 : Blocage et rhéo épaisseur sur des suspensions très concentrées de microparticules

Dans ce dernier cas on peut définir quatre domaines. Un premier où le comportement est newtonien jusqu'à un taux de cisaillement de 75 s^{-1} suivi par un comportement rhéo-

épaississant $I_1 \in [75 ; 150] \text{ s}^{-1}$, puis par un comportement rhéo-fluidifiant $I_2 \in [150 ; 450] \text{ s}^{-1}$ et de nouveau rhéo-épaississant avant l'expulsion de la suspension.

L'ajout de fluidifiant à cette fraction volumique élevée a pour effet d'augmenter la fluidité générale de la suspension et de faire reculer l'apparition du deuxième comportement rhéo-épaississement.

VI.6.3 $\phi_v = 0,68$

Les résultats présentés ici relève davantage de travaux en perspective pour l'étude des suspensions très concentrées que de résultats aboutis. Nous avons vu qu'il était difficile d'étudier des suspensions très concentrées à causes de problèmes expérimentaux comme l'évaporation ou l'expulsion de la suspension ; afin de palier à ces problèmes nous avons fait fabriquer un rhéomètre spécifique par la société CAD. L'originalité de ce rhéomètre est la possibilité de fournir de forts couples, jusqu'à 10 N.m adapté aux mesures rhéologiques de suspensions très concentrées. Il est de plus équipé d'une cellule parfaitement étanche qui empêche l'évaporation du solvant ainsi que l'expulsion de la suspension lors des phases de rhéoépaississements et de blocage. Nous l'utilisons également avec une géométrie du mobile en double hélice qui empêche le glissement de la suspension entre les parties mobile et fixe (Figure VI.26). Le rhéomètre est piloté en vitesse. La quantité de suspension introduite est importante (environ 700cm^3) et la cellule est remplie en totalité en prenant soin d'enlever les bulles par dégazage sous vide. L'étanchéité donnée par un joint frottant sur l'axe fait qu'il ne peut y avoir d'artefact dû au séchage, par ailleurs les phénomènes d'entrée d'air ou d'expulsion de la suspension sont à priori éliminés.

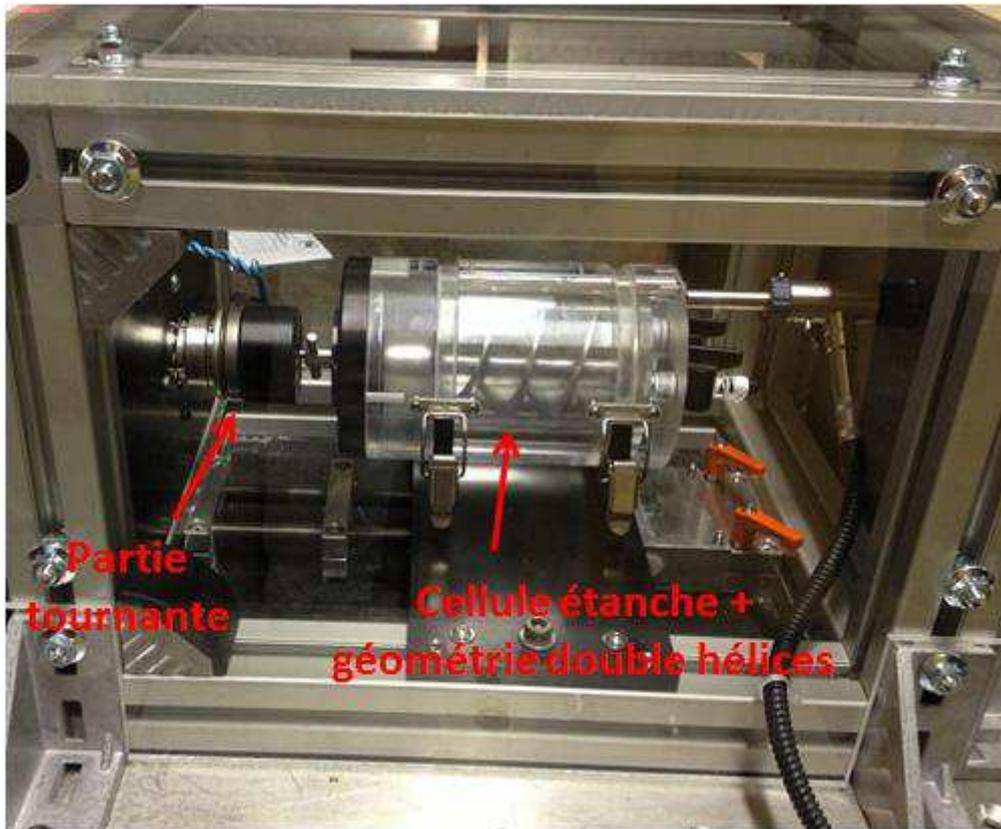


Figure VI.26 : Cellule et géométrie du rhéomètre CAD

Sur la Figure VI.27 on a comparé l'OPTIMA100 et le PCP114 pour une concentration en fluidifiant au dessus du plateau de l'isotherme d'adsorption.

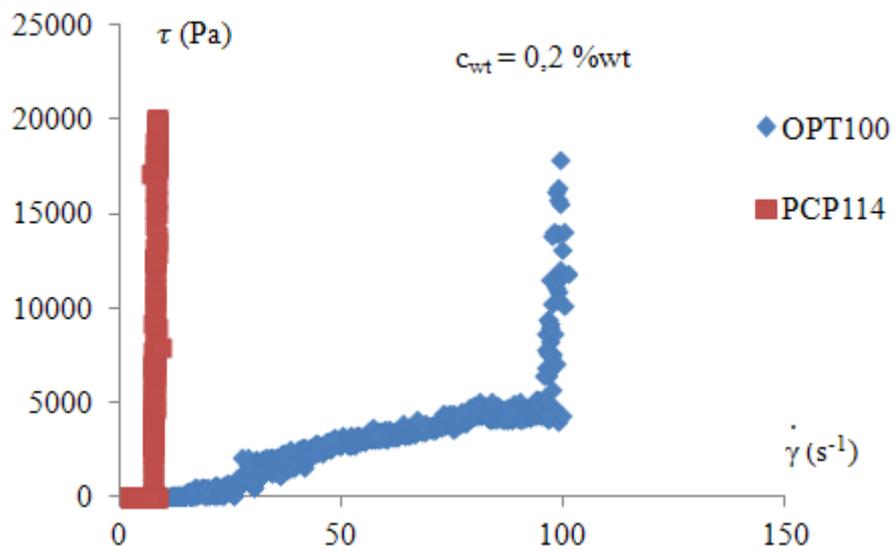


Figure VI.27 : Rhéogramme pour deux fluidifiants à $\phi_v = 0,68$

On note un blocage rapide de la suspension adjuvantée en PCP114 pour un taux de cisaillement critique de 10 s^{-1} . La contrainte maximale atteinte résulte de la déconnexion du moteur de la cellule par une sécurité mécanique aux alentours de 10 N.m. Pour la suspension adjuvantée en OPTIMA100 le blocage se produit à un taux de cisaillement critique de 100 s^{-1} après un régime transitoire où les fluctuations de contrainte sont importantes. On voit une fois encore la manifestation de la meilleure efficacité de cette petite molécule pour des fractions volumiques en particules importante. On notera également les très fortes contraintes développées à cette fraction volumique $> 15\,000 \text{ Pa}$. La Figure VI.28 présente un agrandissement de la première zone de rhéoépaississement de la suspension adjuvantée en OPTIMA100 de la Figure VI.27 en échelle semi logarithmique.

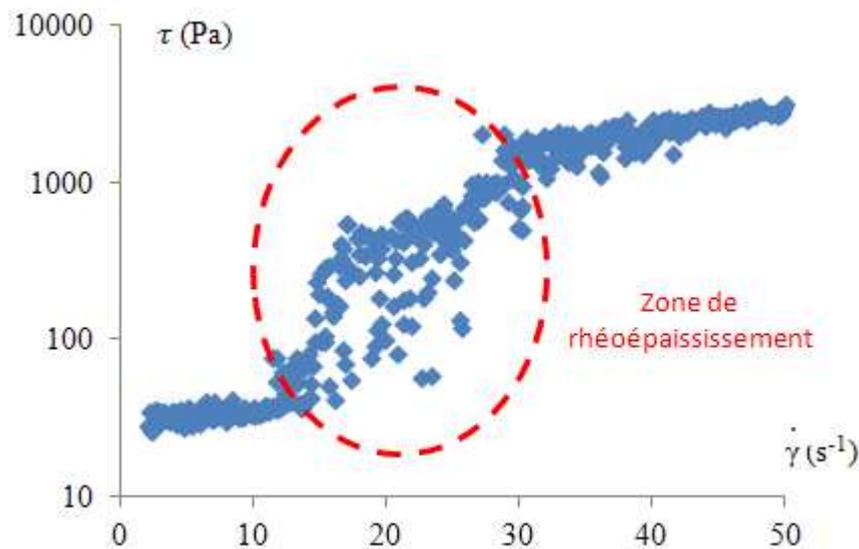


Figure VI.28 : Fluctuation dans la zone de rhéoépaississement d'une suspension adjuvantée en OPTIMA100 à $c = 0,2\%wt$

Sur cette figure on observe des fluctuations de contraintes dans la zone du rhéoépaississement indiquant un phénomène de stick slip. Les fluctuations ne sont pas observées avant ni après cette zone de rhéoépaississement.

Ce rhéomètre nous permet d'étudier des suspensions très concentrées à la limite de l'empilement maximal grâce à son couple élevé et à sa géométrie hermétique. Les rhéomètres classiques sont limités à des suspensions moins concentrées à cause de l'expulsion lors des phases de rhéo-épaississement et de blocage.

VI.7 Suspensions de nanoparticules : comparaison PCP / OPTIMA100

Les nanoparticules synthétisées au laboratoire ont une forme homogène et une distribution de taille bien plus serrée autour de leur taille moyenne que les microparticules étudiées dans les parties précédentes. Ceci permet d'avoir des comportements plus facilement modélisables.

Ces petites particules forment un gel lorsqu'elles sont suffisamment concentrées. Le fait d'avoir une importante surface spécifique et des interactions de surfaces attractives créent des contacts adhésifs qui ne sont pas détruits par l'agitation thermique. Il n'est donc pas possible d'obtenir des suspensions aussi concentrées qu'avec les microparticules où on arrivait à l'empilement aléatoire maximal.

L'étude rhéologique que nous faisons sur ces petites particules est basée sur la comparaison d'efficacité entre le PCP45 et l'OPTIMA100. Nous réalisons cette comparaison pour deux fractions volumique très différentes : $\phi_v < 0,01$ et $\phi_v > 0,30$.

VI.7.1 Faible fraction volumique : $\phi_v < 0,01$

Les rhéomètres capillaires Ubbelohde permettent de mesurer simplement la viscosité dynamique d'un fluide peu visqueux. Nous utilisons cet instrument sur des suspensions peu concentrées adjuvantées soit en PCP45 soit en OPTIMA100. Notre but est de voir l'efficacité de ces deux molécules fluidifiantes sur des suspensions peu concentrées et donc de mettre encore en évidence leur effet désagglomérant.

Afin de mesurer des différences de viscosité suffisamment importantes pour tester l'effet du fluidifiant, nous réalisons des suspensions de fraction volumique égale à 0,008. La valeur de la viscosité est une moyenne faite sur cinq mesures.

La viscosité est donnée par la formule :

$$\eta = \left(\frac{\pi R^4 g}{8V} \right) \rho t = K \rho t$$

Avec η en mPa.s, R est le rayon du capillaire (m), $g = 9.81 \text{ m/s}^2$, V le volume du capillaire (m^3), ρ la densité du solvant et t le temps d'écoulement en secondes. K est la constante du capillaire et dans notre cas elle est égale à 0,01016.

Les mesures de viscosité des suspensions en fonction de la concentration en fluidifiant sont présentées sur le Figure VI.29 pour le PCP45 et l'OPTIMA100 où c, la concentration en fluidifiant est exprimée en pourcentage massique.

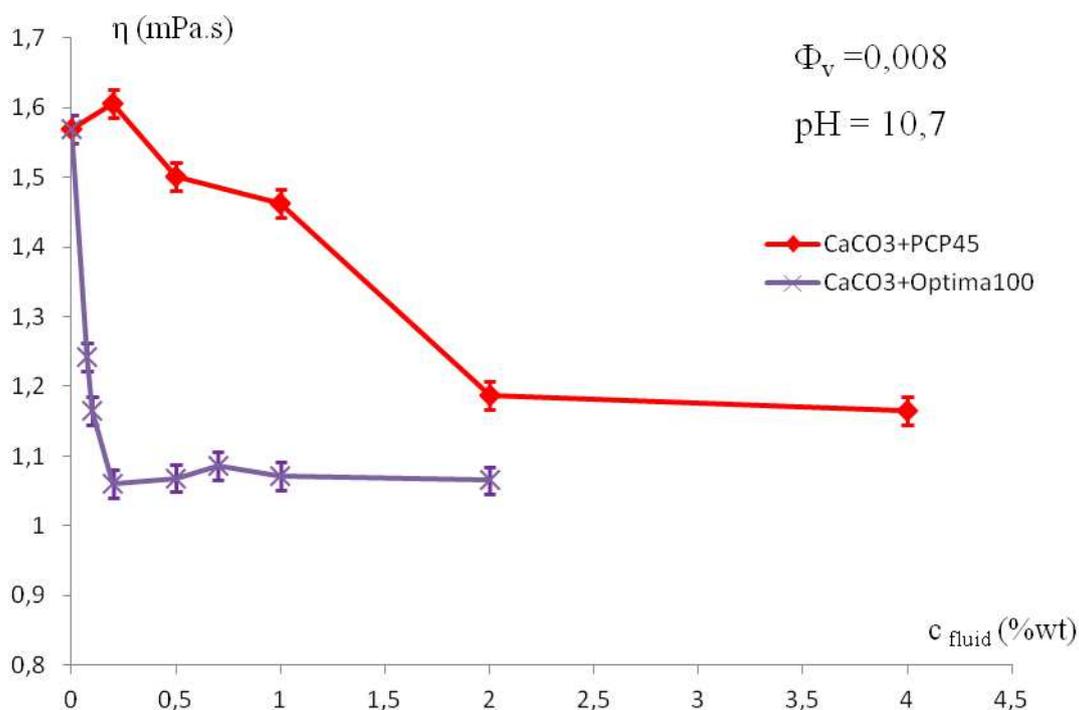


Figure VI.29: Viscosité de suspensions de CaCO_3 nanométriques adjuvantées en PCP45 et en OPTIMA100

Sur cette figure, nous observons qu'il faut plus de PCP45 pour commencer à voir une chute de viscosité que d'OPTIMA100 : 2 % wt avec le PCP45 contre seulement 0,2 % wt avec l'OPTIMA100. Il est bien clair que les viscosités mesurées sur les suspensions adjuvantées en OPTIMA100 sont plus faibles que celles mesurées sur le PCP45. Même en mettant un excès de PCP45 (soit une concentration supérieure à 2 % wt) la viscosité reste plus élevée que pour la suspension adjuvantée en OPTIMA100 à 0,2 % wt.

Lors de l'écoulement, on observe des fronts de sédimentation dans le cas du PCP45 indiquant que la suspension est plus agrégée qu'avec l'OPTIMA100.

On observe, dès, les très faibles fractions volumiques en nanoparticules une différence nette de comportement rhéologique entre l'OPTIMA100 et le PCP45. Nous réalisons dans le paragraphe suivant cette même comparaison des molécules mais en concentrant le plus possible les suspensions de nanoparticules.

VI.7.2 Forte fraction volumique: $\phi_v > 0,3$

Nous avons étudié les suspensions les plus concentrées possibles. Après la synthèse nous conservons les particules de CaCO_3 en phase liquide afin de minimiser l'agrégation : si nous séchons les particules il se forme des agrégats irréversibles de nanoparticules. Par conséquent, afin d'obtenir des suspensions les plus concentrées possibles (sans devoir sécher les particules) nous procédons par centrifugation.

Dans deux tubes de centrifugation nous disposons 15 g d'une suspension de nanoparticules de fraction volumique connue dans lesquels nous mettons la quantité désirée de fluidifiants ($c = 1,8 \text{ \%wt}$). Ces tubes sont ensuite centrifugés afin de compacter les suspensions. Une fois la centrifugation terminée on vide le surnageant et on redisperse le culot afin d'obtenir une suspension homogène. Une partie de cette suspension est utilisée pour réaliser un extrait sec afin de déterminer la fraction volumique de la suspension finale et l'autre partie est utilisée pour les mesures rhéologiques.

En suivant cette procédure nous pouvons alors mesurer les grandeurs rhéologiques des suspensions de nanoparticules les plus concentrées possible de façon reproductible. Nous n'avons pas pu utiliser la géométrie double hélice à cause des trop faibles quantités synthétisées; mais avons vérifié en géométrie plan / plan striés que les résultats ne dépendaient pas de l'écartement entre les plans, ce qui est une bonne indication de l'absence de glissement à la paroi.

Les suspensions sont toutes adjuvantées avec du fluidifiant légèrement en excès ($c_{\text{init}} = 1,8 \text{ \%wt}$).

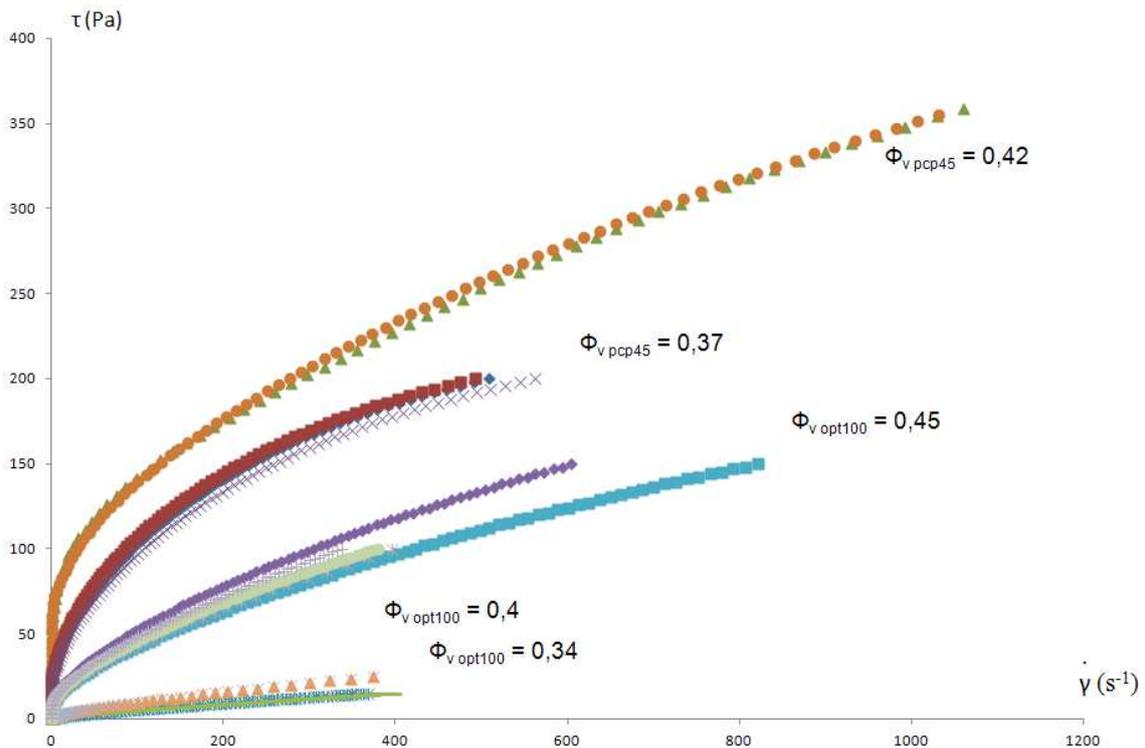


Figure VI.30 : Courbes contraintes / taux de cisaillements pour les suspensions de nanoparticules adjuvantées en PCP45 et en OPTIMA100. Pour chaque fraction volumique plusieurs rhéogrammes ont été effectués avec à chaque fois une nouvelle préparation de la suspension

La Figure VI.30 montre les rhéogrammes de suspensions de nanoparticules de fractions volumiques différentes. Pour chaque fraction volumique au moins deux préparations ont été effectuées pour vérifier la reproductibilité de notre procédure. Les fractions volumique entre le PCP45 et l'OPTIMA100 ne sont pas identiques car nous ne contrôlons que la vitesse de centrifugation, la fraction volumique finale dépend de la nature de l'adjuvant. On voit que l'OPTIMA100 est beaucoup plus efficace que le PCP45 sur une suspension de nanoparticules fortement concentrée. Par exemple, une suspension adjuvantée en PCP45 de fraction volumique égale à 0,42 présente une contrainte seuil ainsi qu'une contrainte d'écoulement bien supérieure à une suspension adjuvantée en OPTIMA100 de fraction volumique plus importante : 0,45.

De plus, toutes les suspensions ont été centrifugées à la même vitesse lors de leur préparation : 15 000 tours par minutes durant 20 minutes et seules les suspensions adjuvantées en OPTIMA100 atteignent une fraction volumique de 0,45.

Nous avons utilisé une modélisation de type Herschel Bulkley afin d'avoir des grandeurs comparatives. Le Tableau 19 regroupe ces grandeurs.

| $c_{init} = 1,8 \text{ \%wt}$ | | | | |
|---|----------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| | ϕ_v | $\tau_0 (Pa)$ | K | n |
| OPTIMA100 | 0,34 | 0,12 | 0,11 | 0,82 |
| OPTIMA100 | 0,40 | 0,36 | 0,33 | 0,72 |
| OPTIMA100 | 0,45 | 5,2 | 1,91 | 0,64 |
| PCP45 | 0,37 | 5,94 | 13,84 | 0,68 |
| PCP45 | 0,42 | 54 | 6,96 | 0,54 |

Tableau 19 : Grandeurs rhéologiques des suspensions de nanoparticules adjuvantées à leur optimum

Les grandeurs du Tableau 19 ainsi que les G' du Tableau 20 seront utilisées dans la partie suivante concernant la modélisation des contraintes seuil ainsi que des modules élastiques d'après les forces d'interactions surfaciques.

Sur ces suspensions nous avons également réalisé des mesures du module de cisaillement à faible déformation Figure VI.31 et Figure VI.32.

Pour ces mesures la fréquence et la déformation sont fixées. La fréquence a été choisie égale à 5 Hz et l'intervalle de déformation est compris entre 0,01% et 10% de l'entrefer.

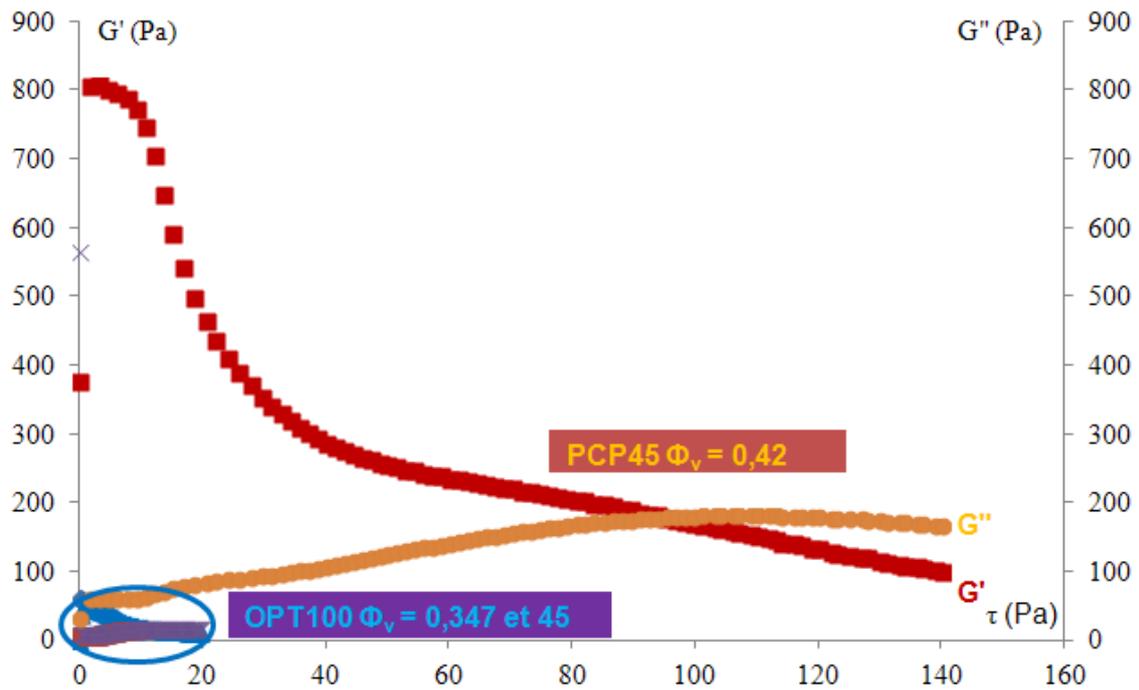


Figure VI.31 : Module élastique et visqueux en fonction de la contrainte

Ce que l'on remarque tout de suite sur la Figure VI.31 c'est la différence de valeurs des modules G' et G'' entre les suspensions adjuvantées en PCP45 et celles en OPTIMA100. Les suspensions adjuvantées en PCP45 présentent un module élastique bien supérieur aux suspensions adjuvantées en OPTIMA100 ce qui montre que le PCP45 ne déstructure pas le milieu aussi bien que l'OPTIMA100 et qui confirme les résultats obtenus en rhéologie stationnaire. Le module élastique du réseau de la suspension de nanoparticules à $\phi_v = 0,42$ adjuvanté en PCP45 est de 800 Pa. On remarque une chute rapide de cette valeur pour des contraintes supérieures à 15 Pa qui peut être interprétée comme la contrainte seuil statique de la suspension.

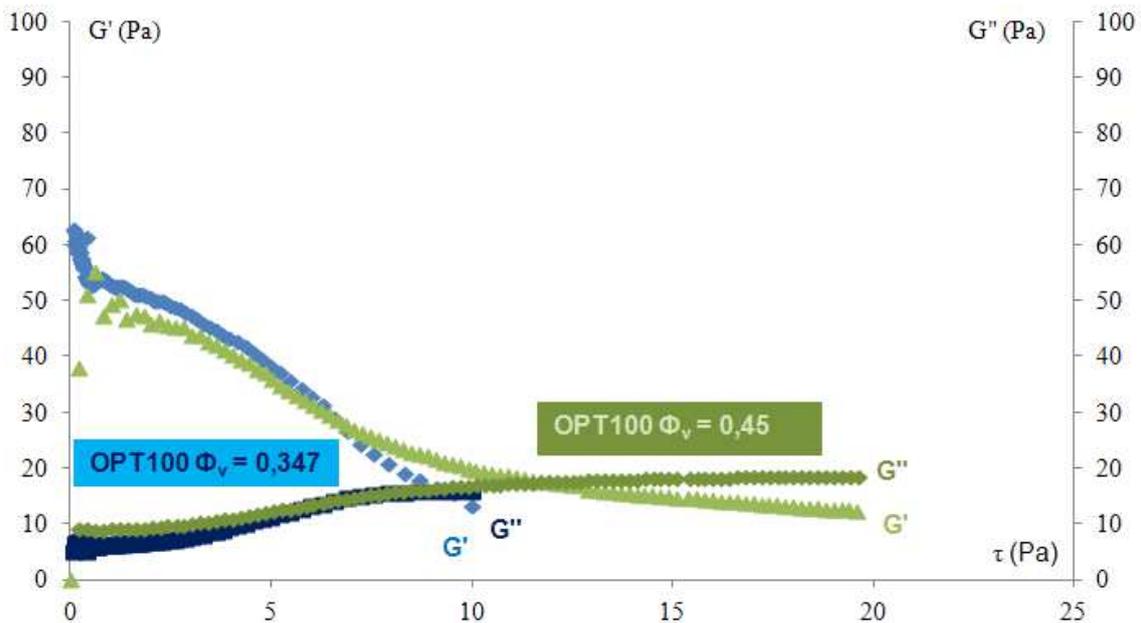


Figure VI.32 : Module élastique et visqueux en fonction de la contrainte pour deux concentrations d'OPTIMA $\phi_v = 0,347$ et $\phi_v = 0,45$

La Figure VI.32 est un agrandissement de la partie des faibles contraintes de la Figure VI.31. Pour les deux fractions volumiques de 0,45 et de 0,347 le module élastique est faible et de l'ordre de 50 Pa. La contrainte seuil statique est prise de la même façon que sur la figure précédente, on la détermine comme étant inférieure à 1 Pa.

Il est notable que le module de cisaillement soit peu sensible à la fraction volumique, ce qui dans cette gamme de fraction volumique s'explique par le fait que les particules sont agrégées et en contact lâche où on peut considérer que la séparation entre 2 particules est seulement dictée par la force entre 2 particules isolées. Dans ce cas la variation de G' ne dépendra que du nombre de coordination qui lui-même varie peu avec la fraction volumique.

Dans le Tableau 20 nous avons regroupé les contraintes seuil statique et dynamique ainsi que le module élastique des différentes suspensions. Les contraintes seuil ainsi que le module élastique seront modélisés dans la partie suivante.

| | $\gamma = 0,01..10\%$; F = 5 Hz entrefer de 1mm | Herschel-Bulkley | |
|-------------------------|--|--|-------------------|
| | $\tau_{\text{seuil statique}} \text{ (Pa)}$ | $\tau_{\text{seuil dynamique}} \text{ (Pa)}$ | $G' \text{ (Pa)}$ |
| PCP45 ; $\phi_v=0,37$ | — | 5,94 | — |
| PCP45 ; $\phi_v=0,42$ | 15 | 54 | 800 |
| OPT100 ; $\phi_v=0,347$ | < 1 | 0,12 | 50 |
| OPT100 ; $\phi_v=0,40$ | — | 0,36 | — |
| OPT100 ; $\phi_v=0,45$ | 4 | 5,2 | 50 |

Tableau 20 : Comparaison des contraintes seuils mesuré en rhéologie dynamique et stationnaire et module élastique

D'après le Tableau 20 on a systématiquement la contrainte seuil statique qui est plus faibles que la contrainte seuil dynamique.

De cette partie ressort le fait que le rhéoépaississement est masqué par la contrainte seuil et qu'en augmentant le taux de couverture des molécules à la surface des particules on le fait apparaitre. Ce comportement a été observé par [Brown et al., 2010] mais sur un système très différent.

Il y a surtout une comparaison d'efficacité des molécules (OPTIMA100 et PCP45) sur deux types de particules ne différant que par leur taille.

On a observé, sur les microparticules, une rhéologie identique aux forts taux de cisaillements entre les suspensions adjuvantées en OPTIMA100 et en PCP45, mais les suspensions adjuvantées à l'OPTIMA100 présentaient une contrainte seuil non nulle alors que celles adjuvantées au PCP45 étaient inexistantes. Sauf sur des suspensions de fractions volumique extrême $\phi_v = 0,68$ où là on observe une meilleurs rhéologie pour l'OPTIMA100 par rapport au PCP45.

Sur les nanoparticules la rhéologie est cette fois différente entre l'OPTIMA100 et le PCP45 que ce soit aux forts taux de cisaillements ou aux faibles, avec une rhéologie bien meilleure pour les suspensions adjuvantées à l'OPTIMA100 où la contrainte seuil et la viscosité restent beaucoup plus faibles. Et cela reste vrai même pour des fractions volumiques en particules très faibles ($< 0,01$). L'explication d'un tel changement d'efficacité du fluidifiant par rapport à la taille des particules peut être analysé à l'aide de la modélisation de la contrainte seuil par rapport aux forces de répulsion générées par le polymère; c'est ce que nous allons voir dans la prochaine section.

VI.8 Modélisation de la contrainte seuil et du module élastique à partir des forces interparticulaires

Nous supposons que les forces interparticulaires sont additives ; la force totale du système est alors donnée par la somme des forces de van der Waals, Debye Huckel et stérique :

$$F_{TOT} = F_{VDW} + F_{DH} + F_{STE} + F_{DEP}$$

La contrainte seuil ainsi que le module élastique sont modélisés à partir de ces forces qui ont été décrites dans le chapitre I.

On quantifie les forces misent en jeu dans le système d'après les expressions données dans le chapitre I : I-19; 20; 31; 33; 35; 38; 39.

A titre d'exemple nous présentons le comportement des trois interactions principales avec la force stérique tirée de la théorie de [Vincent et al., 1980].

Dans le but de comparer les différentes forces on prend pour δ le rayon bout à bout d'une chaîne de POE en solvant θ comportant P monomères (P = 45 pour le PCP45).

$$\delta_g = b_p \sqrt{2P}$$

Avec $b_p = 0,36$ nm qui est la longueur projetée d'un monomère de POE le long de l'axe de la chaîne. Le facteur 2 correspond à une contrainte stérique de rotation. Notons que cette valeur correspond à celle obtenue par simulation numérique: $\langle r^2 \rangle = 2\lambda L$ avec $\lambda = 0,37$ nm et $L = P \cdot 0,36$ nm [Lee et al., 2008].

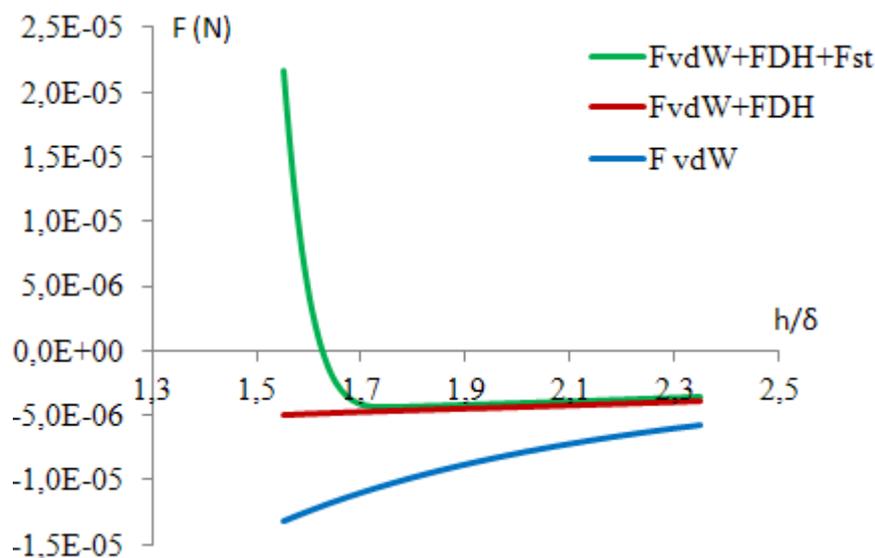


Figure VI.33: Comparaison des différentes forces entre particules sphériques en fonction de la séparation entre surfaces, normalisée par l'épaisseur d'une couche de polymère (ici le PCP45)

Sur la Figure VI.33 on a comparé les différentes forces (normalisées par le rayon des particules). La force attractive de van der Waals est celle qui va provoquer l'agrégation des particules. Elle est représentée en vert; on a pris pour la constante de Hamaker du CaCO_3 : $A=2,23 \cdot 10^{-20}$ [Hough et White., 1980]. La force électrostatique, modélisée par la théorie de Debye-Huckel, est répulsive et peut prévenir l'agrégation. On voit ici que ce n'est pas le cas car la somme des deux forces: $F_{VDW} + F_{DH}$ reste négative. Pour F_{DH} on a utilisé l'équation (I-13) avec comme valeur du potentiel ζ , -12 mV, mesuré sur les particules de la synthèse de CaCO_3 en présence de PCP45 adsorbé et à un pH de 8,8 ayant une portée $1/\kappa = 4$ nm tirée des équations d'équilibres des différentes espèces ioniques en présence de CaCO_3 . Ce potentiel correspond à une charge effective négative de 4,6 électrons par molécule. Par contre l'ajout de la force d'origine stérique F_{V1} modélisée par l'équation (I-20) prévient effectivement l'agrégation comme le montre la courbe en pointillés bleus. Le point d'équilibre correspondant à une force nulle se trouve à $1.64 \delta_g$. Dans la suite nous allons voir si, à partir des modèles de force interparticulaire et des caractéristiques des molécules de fluidifiant, il est possible de retrouver les contraintes seuil et les modules de cisaillement mesurés expérimentalement sur les suspensions de plus forte fraction volumique. Nous commençons par les nanoparticules.

VI.8.1 Nanoparticules de fractions volumique élevée

VI.8.1.1 Avec le PCP45 comme adjuvant

Nous modélisons ici la contrainte seuil ainsi que le module élastique de la suspension de nanoparticules ayant un $\phi_v = 0,42$ adjuvantée en PCP45 à hauteur de $c = 1,8$ %wt. Le module élastique mesuré est de $G' = 800$ Pa et la contrainte seuil $\sigma_0 = 54$ Pa. Les paramètres entrant dans le modèle sont les suivants:

$C_{PCP45} = 1,8$ %wt et $C = 1,4 \cdot 10^{-3}$ Avec : $C = C_{wt} \frac{1000\rho_{CaCO_3}}{M_w} \frac{\Phi_v}{1-\Phi_v}$ pour obtenir la concentration (en moles par litre) de fluidifiant dans la suspension.

Où M_w est la masse molaire du PCP45 et $\rho_{CaCO_3} = 2,525$ g / cm³ la densité du carbonate de calcium. Le pH initial du PCP45 est de 6.

En introduisant cette concentration de fluidifiant dans les équations d'équilibre ioniques on obtient une portée de la force de Debye-Huckel: $1/\kappa = 2,4$ nm (cf partie III). Les ions prépondérants à cette concentration de fluidifiant, sont les ions sodium et les ions COO^- .

Le potentiel ζ mesuré sur les particules en présence de fluidifiant est de -12 mV.

On a pris le paramètre de Flory mesuré : $\chi=0.48$ et une distance D entre segments sur la

surface : $D = \frac{1}{\sqrt{n_{seg}}}$ avec $n_{seg}=0.14$ le nombre de segments par nm² au plateau

d'adsorption.

Les relations utilisées pour décrire ces différentes forces sont ; Vincent 1^{er} : Eq. I-20, Vincent 2^{ième} : I-19, de Gennes : I-34, Patel : I-38, Flatt : I-31.

Dans ces conditions les différentes forces sont représentées sur la Figure VI.34 :

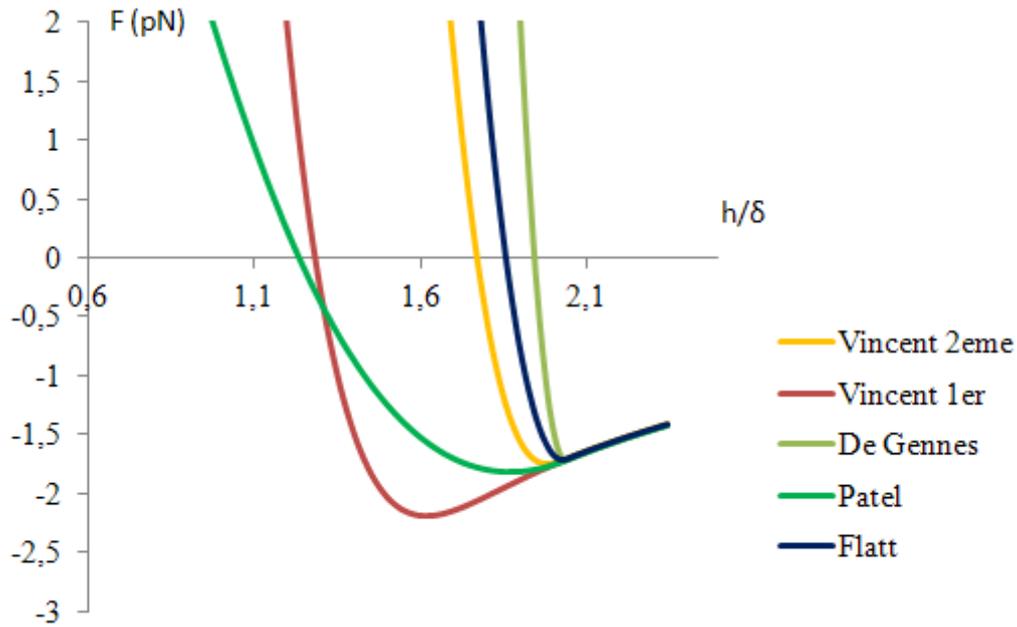


Figure VI.34 : Forces en pN en fonction de la distance entre particules h , normalisée par l'épaisseur δ de la couche de polymère que l'on a prise égale à celle donnée par le modèle de Flatt: $\delta_F = 4,38\text{nm}$. Le rayon des particules a été pris égal à 100nm

On notera que, sauf pour le modèle de Vincent avec une densité de polymères décroissante à partir de la surface, le minimum de la force est proche de 2, c'est à dire de l'épaisseur, δ , de la couche de polymère. Dans tous les cas ce minimum: F_{\min} est proche de -1 pN.

Sur la Figure VI.36 on a reporté la contrainte seuil en fonction de l'épaisseur de la couche de polymère. Elle est reliée au minimum de la force $F_{\min}(\delta)$ par :

$$\tau_0 = C(\phi_v, R) F_{\min}(\delta)/R$$

Comme toutes les forces sont proportionnelles au rayon, la quantité F_{\min} / R n'en dépend pas. Si on considère des particules monodisperses avec une structure en chaînes de particules joignant les deux plans opposés de la cellule, distants de L on aura :

$$\tau_0 = (N_c/S)F_{\min}(\delta)$$

avec N_c le nombre de chaînes soit :

$$\tau = \frac{2NR}{LS} F_{\min}(\delta) = 2R \frac{N}{V} F_{\min}(\delta) = \frac{3\phi_v}{2\pi R^2} F_{\min}(\delta)$$

donc dans ce cas $C(\phi_v, R) = 3\phi_v / (2\pi R)$

On voit que la contrainte seuil est inversement proportionnelle au rayon des particules. De façon plus générale dans le cas d'une distribution polydisperse et si on prend en compte un nombre de coordination $K(\phi_v)$ pour une structure isotrope on a vu (cf Equ. I-49) que :

$$c_{polydis} = -0,134K(\phi_v) \frac{\phi_v}{\pi} \sum_{j=0}^{N-1} \sum_{i=0}^{N-1} \left[\frac{S_{f_j}}{D_j^2} \left(S_{f_j} \frac{\frac{D_j}{D_i} + 1}{\frac{D_j}{D_i} + 1 - \sqrt{\frac{D_j}{D_i} \left(\frac{D_j}{D_i} + 2 \right)}} \frac{D_i D_j}{D_i + D_j} \right) \right]$$

où D_i est un diamètre donné et S_{fi} la fraction de surface attribuée au diamètre D_i
 Pour la synthèse la distribution est assez monodisperse:

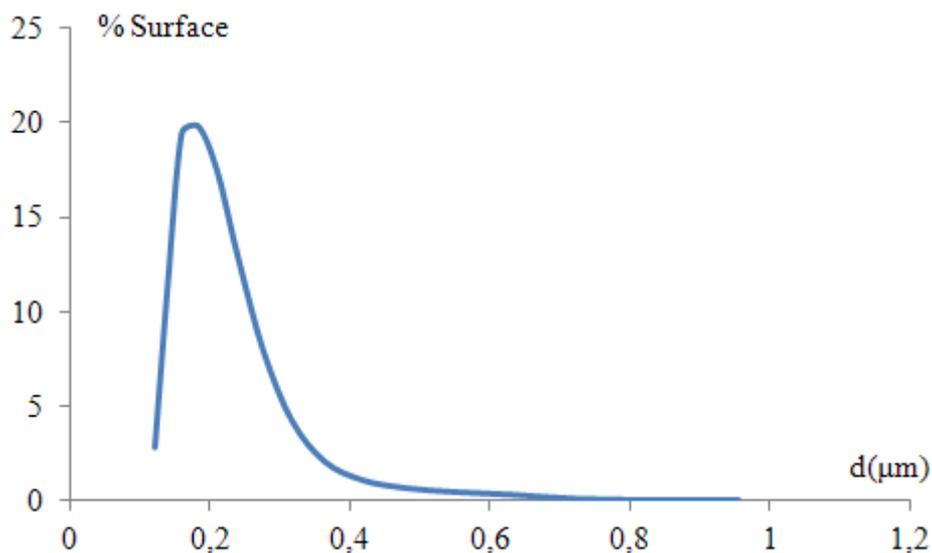


Figure VI.35 : Distribution de taille de la synthèse pondérée en surface obtenue par diffusion de la lumière.

Le diamètre moyen donné par cette distribution est $D_s = 207$ nm et la distribution en volume donne $D_v = 231$ nm montrant que le poids des plus grosses particules n'est pas important.

La constante vaut: $C_{polydis} = 1.62 \cdot 10^6$ contre $3 \phi_v / (\pi D_s) = 1.93 \cdot 10^6$ pour le simple modèle de chaînes. Par conséquent la prise en compte de la polydispersité n'est pas importante dans ce cas. Par ailleurs si on prend les clichés de microscopie électronique le diamètre moyen des particules est estimé à 80nm on normalisera donc les contraintes seuils en les multipliant par 20/8 pour prendre en compte la taille réelle des particules.

Sur la Figure VI.36 on a reporté la contrainte seuil en fonction de l'épaisseur de la couche de polymère pour les 3 modèles les plus réalistes, à savoir ceux de Vincent avec les deux distributions différentes de polymère et celui de Patel tiré de la théorie de de Gennes.

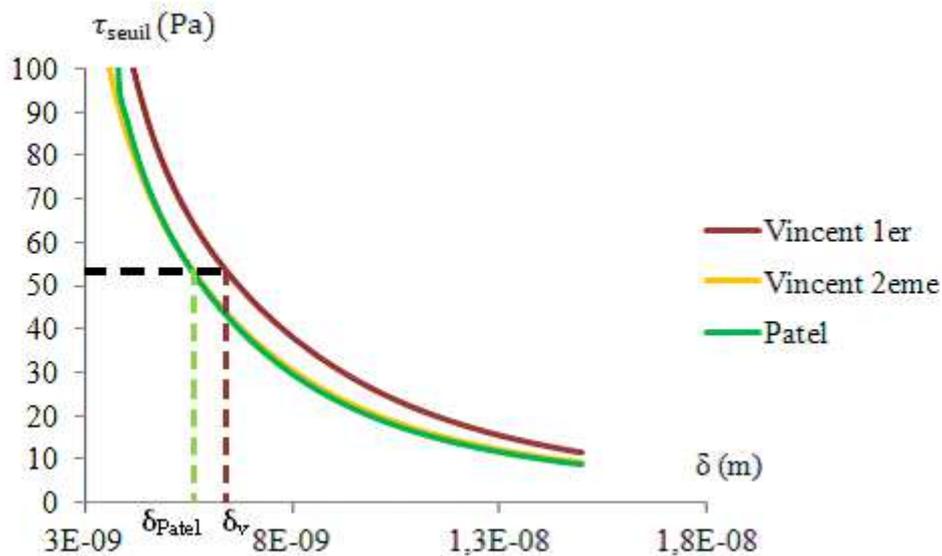


Figure VI.36 : Contrainte seuil (Pa) en fonction de l'épaisseur de la couche de polymère

Les trois modèles de force donnent le même comportement et des valeurs voisines. Le modèle de Flatt, qui n'est pas extrapolable à différentes épaisseurs, prédit $\delta_B = 4,3$ nm et $\tau_0 = 72$ Pa, valeur qui est assez proche de la prédiction des autres modèles. On compare ces valeurs théoriques aux valeurs des contraintes seuil dynamiques qui correspondent à une séparation des particules aux grandes déformations ; donc au minimum de la force interparticulaire. Pour retrouver la valeur expérimentale de 54 Pa on obtient suivant les modèles les distances suivantes :

$\delta_{v1} = 6,37 \text{ nm}$; $\delta_{v2} = 5,55 \text{ nm}$; $\delta_{Patel} = 5,53 \text{ nm}$ et pour la valeur de Flatt $\delta_B = 4,38 \text{ nm}$ fixée par le modèle on obtient $\tau_f = 72 \text{ Pa}$ ce qui est aussi le bon ordre de grandeur.

Pour le calcul du module de cisaillement on utilise l'équation (I-52) On obtient alors les courbes reportées sur la Figure VI.37;

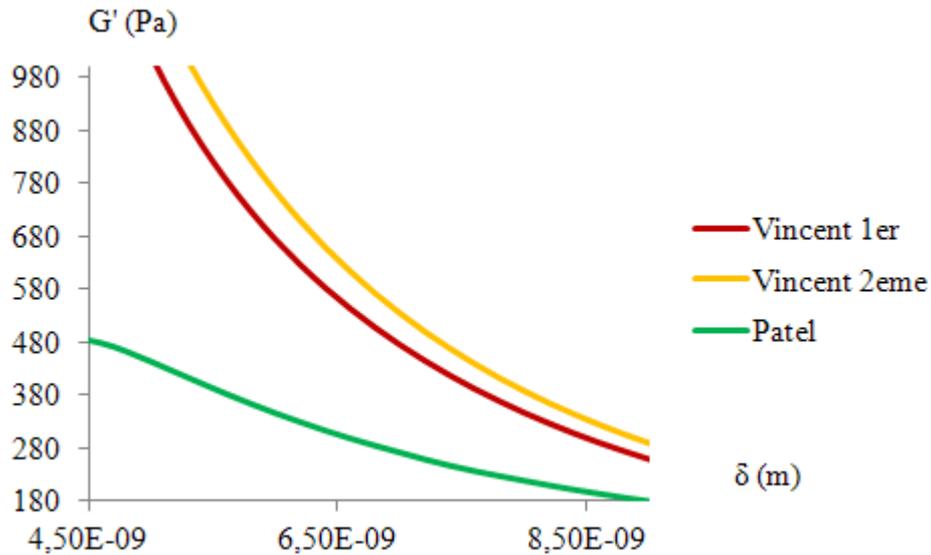


Figure VI.37 : Module de cisaillement en fonction de l'épaisseur de la couche de polymère pour les 2 modèles de Vincent et le modèle de Patel

On a obtenu expérimentalement $G_0 = 800 \text{ Pa}$, Pour retrouver cette valeur il faut une épaisseur de couche $\delta_{v1} = 5,56 \text{ nm}$ pour le modèle Vincent 1 et $\delta_{v2} = 5,88 \text{ nm}$ pour le second modèle. On peut remarquer que ces valeurs sont en bon accord avec celles déduites des contraintes seuil. Par contre le modèle de Flatt prédit un module de 1640 Pa qui est donc 2 fois plus grand et celui de Patel un module deux fois plus faible pour cette même épaisseur. Il faut aussi noter que le module de cisaillement ne dépend pas de la taille des particules, donc nous n'avons pas eu besoin de renormaliser comme pour la contrainte seuil.

Au final il apparaît que l'épaisseur de la couche obtenue -environ 5,5nm - est voisine du rayon de giration $R_g = 5,25 \text{ nm}$ du PCP45. Nous allons maintenant faire les mêmes comparaisons avec l'OPTIMA100.

VI.8.1.2 Avec l'OPTIMA100 comme adjuvant

La contrainte seuil et le module élastique modélisé ici sont ceux de la suspension à $\Phi_v = 0,45$ adjuvantée en OPTIMA100 à hauteur de $c = 1,8$ %wt. Les valeurs expérimentales sont $G' = 50$ Pa et $\tau_0 \sim 5$ Pa.

La concentration est $C_{opt} = 0,017$ moles / l. On a pris $\chi = 0,385$ qui est la valeur que nous avons trouvé pour l'OPTIMA100 expérimentalement (partie II) et qui est très proche de celle ($\chi = 0,37$) obtenue par diffusion de neutrons [Pedersen et Sommer., 2005]. Par ailleurs le nombre de segments par nm^2 est $n_{seg}=0.20$, $1/\kappa = 3,6$ nm et le potentiel ζ est de 10,7mV.

Le rayon de giration de l'Optima mesuré à partir de la rhéométrie capillaire est de 1.7nm. Comme la chaîne est greffée par ses deux fonctions phosphonate on peut calculer son extension perpendiculairement à la surface par:

$\delta = \sqrt{\langle r^2 \rangle} = 0.36 \alpha \sqrt{2P}$ avec $P = 44$ le nombre de monomères de POE et $\alpha = 1,3$ le coefficient d'extension mesuré pour la chaîne, soit au final, $\delta = 4,4$ nm.

Avec cette épaisseur de couche de polymères les modèles précités prédisent pour la contrainte seuil entre 25 et 29 Pa contre 5 Pa observé expérimentalement et au minimum 1900 Pa pour G_0 contre 50Pa observé expérimentalement. Cette grande différence, spécialement sur G_0 , semble indiquer que l'épaisseur de la couche de polymère est nettement plus grande que celle déduite d'un polymère en bon solvant. Pour retrouver les valeurs expérimentales, aussi bien pour G_0 que pour τ_y il faudrait une épaisseur de couche de l'ordre de 14nm. Ceci est l'ordre de grandeur de la chaîne de POE complètement étendue ($44 \times 0,36 = 15,8$ nm). Il est possible que l'encombrement stérique sur la surface conduise à une extension plus importante des chaînes que dans le bulk; Cependant une densité de 0,26 segment par nm^2 revient à une distance entre segments de 2nm, ce qui est, certes plus petit que les 4,4nm d'extension bout à bout en bon solvant, mais ne laisse pas prévoir un encombrement latéral pouvant conduire à une extension totale de la chaîne; néanmoins une extension de quelques nm est envisageable et pourrait expliquer en partie les résultats. Cependant, comme la densité surfacique des molécules d'Optima est deux fois plus grandes que celle du PCP45, on

peut penser, comme déjà exposé, à la présence d'une double couche ou de micelles à la surface qui augmenteraient donc considérablement la portée de la force répulsive et expliquerait la faible valeur observée pour la contrainte seuil et le module.

VI.8.2 Microparticules de fractions volumiques élevées

La distribution de tailles des microparticules est beaucoup plus étalée (Figure IV.8) que pour les nanoparticules, et il est important de la prendre en compte dans le calcul des contraintes seuil et des modules. La prise en compte de la distribution de taille diminue en effet par plus d'un facteur 2 la contrainte seuil relativement à celle calculée avec la taille moyenne en surface de $1,7\mu\text{m}$ (le diamètre moyen pondéré par la surface est de $1,7\mu\text{m}$ contre $6,2\mu\text{m}$ pour le diamètre pondéré en volume à cause d'une proportion importante de grosses particules : celles-ci comptent moins dans la contrainte seuil). Comme au plateau d'adsorption la contrainte seuil reste faible nous ferons principalement cette comparaison à $\phi_v = 0,64$. Le potentiel ζ mesuré sur les plus petites particules après sédimentation de la suspension en présence des fluidifiants PCP est de $-10 \pm 0,5 \text{ mV}$ et de $10 \text{ mV} \pm 0,5 \text{ mV}$ pour l'OPTIMA100. Les concentrations ioniques et la valeur de $1/\kappa$ sont recalculées pour chaque concentration de fluidifiant. Les résultats sont reportés dans le tableau suivant pour une concentration en poids de fluidifiant par rapport à la masse de particules: $C_{wt} = 0,2 \text{ \% wt}$

| | C_{wt} (g/g) | C_f | $1/\kappa$ (nm) | n_{seg} (#seg/nm ²) | δ_g (nm) | $\tau(\delta_g)$ (Pa) | τ_{exp} | $G'(\delta_g)$ | G'_{exp} |
|------------------|-------------------|---------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|--------------------------|--------------|-----------------------|------------|
| PCP45 | 0.2% | $3.8 \cdot 10^{-4}$ | 3.4 | 0.14 | 5.25 | 9.1(V4) 14 (V) | <1 | 1110 (P) 3038 (V4) | 3000 |
| | | | | | 12.8 | 1.56 (P) 1.9 (V) | | 193 (V) 250 (V4) | |
| PCP114 | 0.2% | $1.6 \cdot 10^{-4}$ | 4.9 | 0.06 | 8 | 4.4 (P) 5.7 (V) | <1 | 340 (P) 885 (V4) | 100 |
| | | | | | 19.6 | 0.9 (P) 1.2 (V) | | 81 (V) 98 (V4) | |
| OPTIMA100 | 0.2% | $4 \cdot 10^{-3}$ | 4.7 | 0.225 | 4.39 | 6.1 (V4) 8.3 (V) | <1 | 1400 (P) 8350 (V4) | < 500 |
| | | | | | 8.8 | 0.6 (V4) 0.88 (V) | | 210 (V) 700 (V4) | |

Tableau 21 : Comparaison modèle expérience pour $\phi_v=0,64$. C_{wt} est la concentration en masse de polymère par masse de particules, C_f : la concentration initiale de fluidifiant, $1/\kappa$ la portée de la force de Debye Huckel.; δ_g est l'épaisseur de la couche adsorbée et n_{seg} la densité de segments de polymère par nm² obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption. Les notations V et V4 se réfèrent au modèles de [Vincent et al., 1986], respectivement "homopolymères" et "pseudo-tails" et la notation P à [Patel., 1988].

Comme pour les nanoparticules on a pris comme épaisseur de la couche, δ , le rayon de giration mesuré: $\delta = R_g$ pour les PCP, et pour l'OPTIMA100: $\delta = \alpha 0.36 \sqrt{2P} = 4.4\text{nm}$. Pour la densité de 0.2% le taux de recouvrement est égal à l'unité. On remarque alors que les contraintes seuils prédites par les différents modèles sont nettement plus grandes que celles observées qui sont inférieures à 1Pa. En particulier la prédiction de la contrainte seuil de l'OPTIMA100 entre 6,7 et 8,1 Pa est beaucoup trop grande comme c'était également le cas avec les nanoparticules. En doublant l'épaisseur de cette couche, soit $\delta = 8,8\text{nm}$, on obtient des valeurs de contrainte seuil et de module qui sont en accord avec l'expérience, ce qui conforte notre hypothèse d'une double couche au taux de recouvrement maximum. Il faut noter que pour les PCP45 et 114 les contraintes seuil sont aussi surestimées; on pourrait penser qu'au lieu du rayon de giration ce serait le rayon moyen bout à bout qui interviendrait comme épaisseur de la couche. En

multipliant par $\sqrt{6}$ les rayons de giration (2^{ième} et 4^{ième} lignes du tableau) on obtient des contraintes seuil inférieures à l'unité mais on perd l'accord sur G' pour le PCP45, de plus il n'y a pas de raison d'employer une autre valeur que celle utilisée pour reproduire les résultats obtenus avec les nanoparticules.

On peut aussi essayer de voir si ces modèles peuvent reproduire les augmentations de contrainte seuil et de module de cisaillement quand on diminue la concentration de fluidifiant. On prend comme hypothèse de départ que l'épaisseur de la couche de polymère reste constante et que ce sont, la densité de la couche (modèle de Vincent) ou l'écartement moyen D entre segments de polymère (Modèle de Gennes-Patel) qui vont varier.

On a reporté sur les Figure VI.38 et Figure VI.39 la comparaison expérience / modèle pour le PCP45.

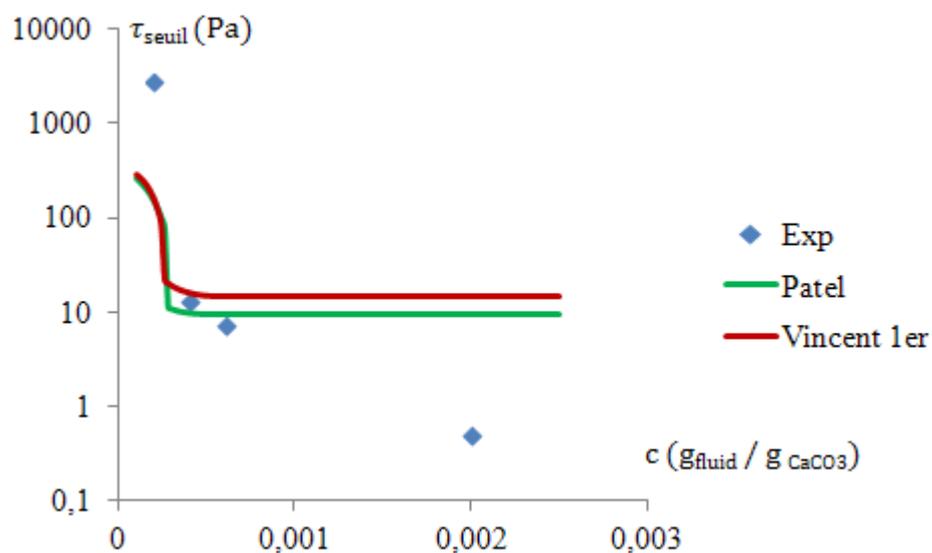


Figure VI.38 : Variation de la contrainte seuil avec la concentration en fluidifiant de PCP45. Trait continu, modèles: Patel (vert) et Vincent (rouge). Les losanges bleus sont les points expérimentaux

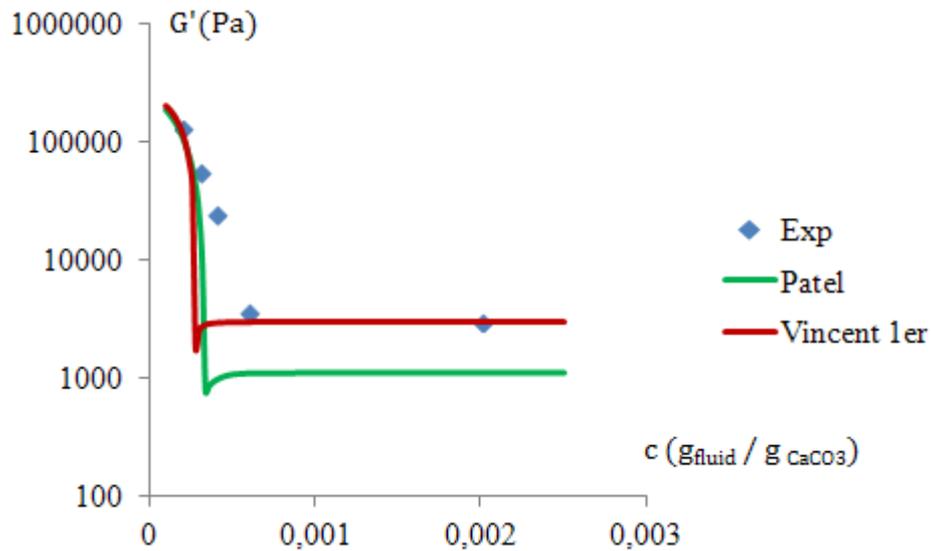


Figure VI.39 : Variation du module élastique avec la concentration en fluidifiant de PCP45. Trait continu, modèles: Patel (vert) et Vincent (rouge). Losanges bleus sont les points expérimentaux

Si l'accord avec la contrainte seuil n'est que qualitatif, l'accord quantitatif avec les valeurs de module est assez inattendu, compte tenu du fait qu'il n'y a aucun paramètre ajustable. Il faut remarquer que les prédictions des deux modèles sont assez voisines et qu'ils reproduisent tous deux l'accroissement de deux ordres de grandeur du module observé aux alentours d'une concentration en fluidifiant de 0,0003 g/g.

La même comparaison est reportée ci-dessous pour l'OPTIMA100, Figure VI.40 et Figure VI.41.

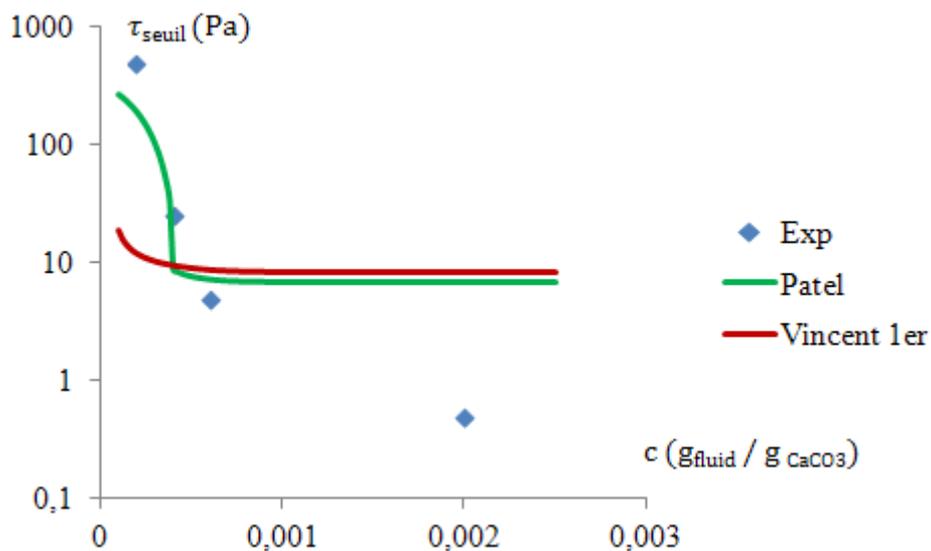


Figure VI.40 : Variation de la contrainte seuil avec la concentration en fluidifiant de l'OPTIMA100. Trait continu, modèles: Patel (vert) et Vincent (rouge). Les losanges bleus sont les points expérimentaux

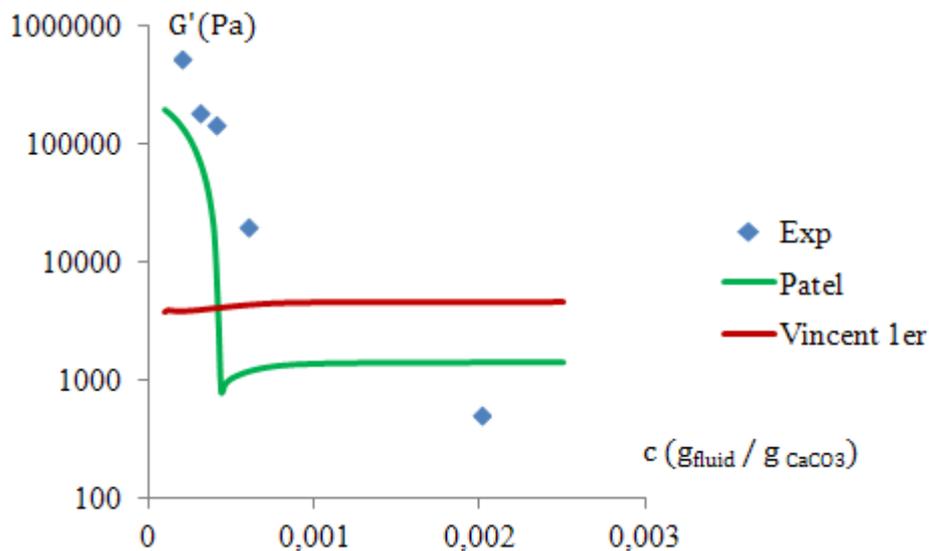


Figure VI.41 : Variation du module élastique avec la concentration en fluidifiant de l'OPTIMA100. Trait continu, modèles: Patel (vert) et Vincent 1er (rouge). Les losanges bleus sont les points expérimentaux

Dans ce cas le modèle de Vincent ne donne pas de transition avec la variation de la concentration; cela vient de ce que la valeur de la force répulsive qui est proportionnelle à $0,5 - \chi$ est beaucoup plus grande avec $\chi = 0,38$ pour l'Optima que pour les PCP avec $\chi = 0,48$. On observe là aussi une transition autour de $C_{wt} = 4.10^{-3}$ qui correspond à la nette décroissance du taux de couverture déduit de l'isotherme d'adsorption. Dans le modèle de de Gennes - Patel, la valeur précise de χ n'intervient pas directement; elle est reflétée indirectement par le coefficient k_1 , qui a été estimé [Jeon et al., 1991] à partir de mesures sur des chaînes de POE greffées sur du mica. D'après la comparaison avec les résultats expérimentaux, cette dernière modélisation semble mieux adaptée pour refléter cette transition. On a reporté sur la Figure VI.42 l'évolution de la force en fonction de la distance de séparation pour différentes valeurs de concentration de fluidifiant. On voit que le minimum de force qui se situe au voisinage de 2δ , va brutalement glisser vers $0,5 \delta$ quand la force stérique (qui diminue avec la concentration de fluidifiant) va devenir inférieure à la force attractive de van der Waals. La contrainte seuil, proportionnelle à la profondeur du puits, et le module proportionnel à la pente au point de force nulle, vont alors augmenter rapidement avec la diminution de la concentration en fluidifiant. Il faut cependant avoir conscience que la valeur des forces de van der Waals modélisée comme l'interaction entre deux sphères est une

approximation importante en présence de microparticules de formes très variées, et que la profondeur de ce puits en dépend fortement.

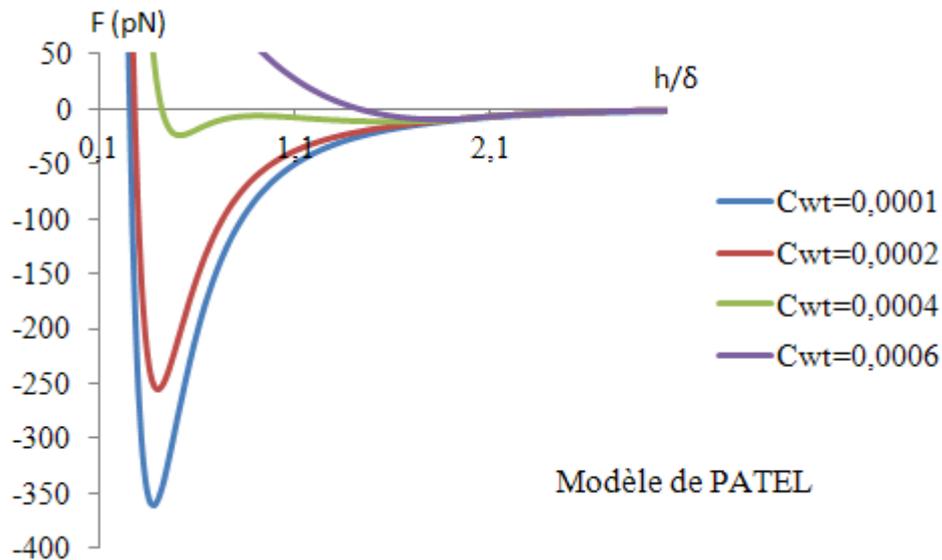


Figure VI.42 : Variation de la force d'interaction d'après le modèle de Patel(Eq.I-38) pour différentes concentrations en OPTIMA100

La comparaison pour le PCP114 entre expérience et modèle est reportée ci-dessous. Dans ce cas les deux modèles présentent une transition équivalente et, pour plus de clarté, on n'a représenté que celui de Patel mais avec deux épaisseurs de couche différentes: 8 nm et 6,6 nm. On voit que celle de 6,6nm correspond un peu mieux aux points expérimentaux, ce qui semble indiquer, que lorsque la densité de la couche diminue, son épaisseur moyenne diminue également. Cela peut être dû à deux causes: soit une sélection des masses molaires les plus courtes qui s'adsorbent en premier, soit, du fait du plus faible confinement, une extension moins grande des chaînes.

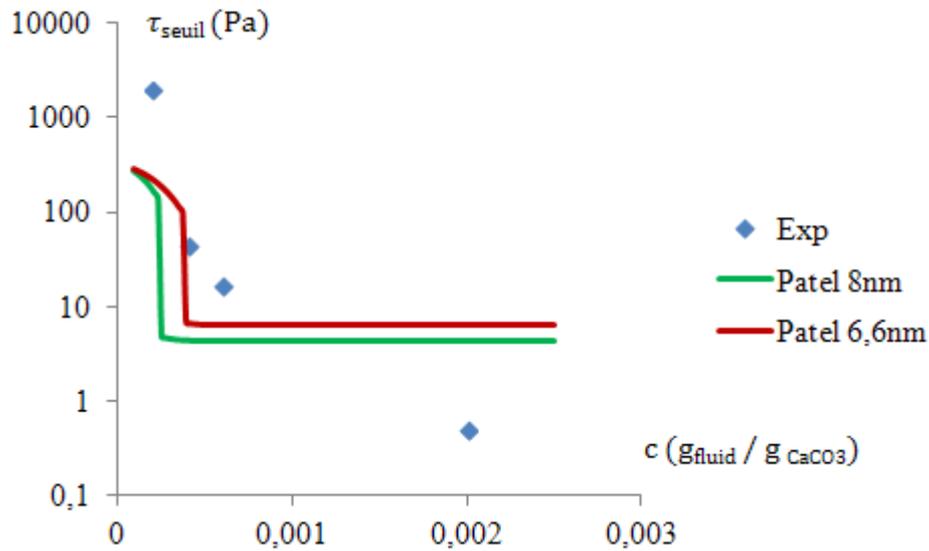


Figure VI.43 : Contrainte seuil en fonction de la concentration en PCP114 ; modèle Patel pour $\delta=6,6$ et $\delta=8nm$; les losanges bleu sont les points expérimentaux

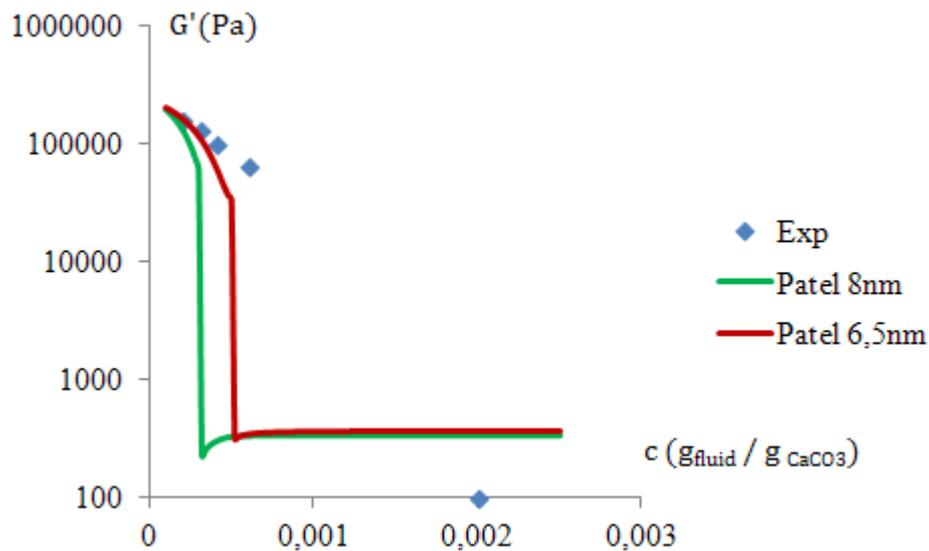


Figure VI.44 : Module élastique en fonction de la concentration en PCP114 ; modèle Patel pour $\delta=6,6$ et $\delta=8nm$; les losanges bleu sont les points expérimentaux

Ces résultats s'interprètent en regardant comment évolue le taux de couverture de la surface en fonction de la concentration initiale de fluidifiant C_{wt} . Cette relation entre la concentration en masse C_{wt} et le nombre de segments adsorbés dans les conditions expérimentales à $\phi_v = 0,64$ est représentée sur la Figure VI.45.

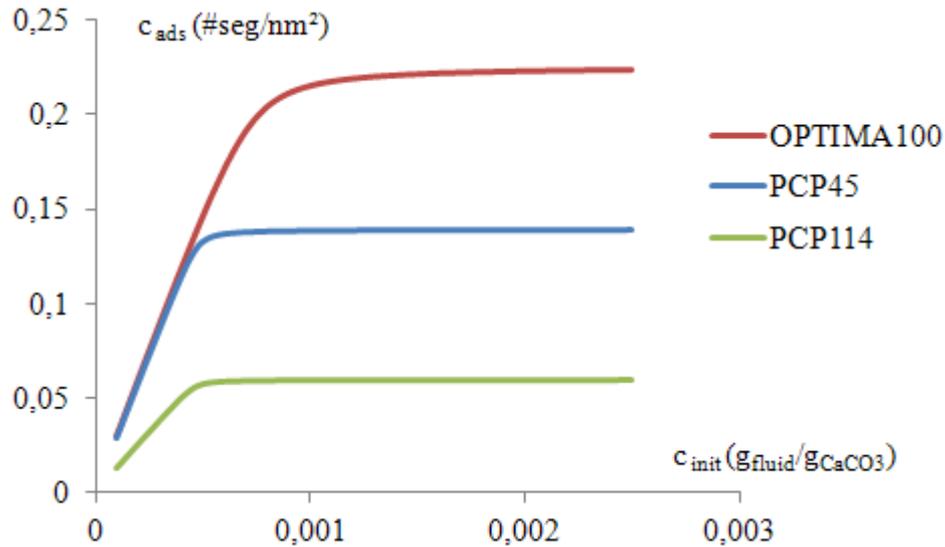


Figure VI.45 : Nombre de segments adsorbés par nm² à $\phi_v=0,64$ en fonction de la concentration en masse de fluidifiant, pour le PCP45, le PCP114 et l'OPTIMA100

On voit que la chute importante de module et de contrainte seuil que l'on observe pour des concentrations en masse de fluidifiant comprises entre 3 et $5 \cdot 10^{-4}$ correspondent à une couverture de surface d'environ 50% et assez bien prédite par le modèle de force de Patel (Figure VI.42).

Ces modèles ne prédisent que les propriétés de la suspension en l'absence d'écoulement. Pour aller plus loin, au moins semi quantitativement, il faut introduire la force hydrodynamique venant du cisaillement. C'est ce que nous allons faire pour tenter d'interpréter les phénomènes de rhéoépaississement et de blocage.

VI.8.3 Rhéoépaississement et blocage

Pour les suspensions de particules stabilisées par une double couche ionique, il est possible de prédire le taux de cisaillement critique en égalant la force hydrodynamique de lubrification:

$$F_H = \frac{6\pi\mu\dot{\gamma}R^3}{h}$$

et l'amplitude caractéristique de la force répulsive de Debye Huckel [Boersma and Laven., 1990]:

$$F_{DH} = 2\pi\kappa R \varepsilon_0 \varepsilon_f c^2$$

La séparation h , est déduite de la fraction volumique.

L'idée sous-jacente est que la structure préexistante au sein des suspensions peut être représentée par des plans de particules glissant les uns au dessus des autres; et que cette structure est déstabilisée par la rotation de doublets de particules qui sont amenés en quasi contact quand la force hydrodynamique domine la force répulsive. Dans le cas d'une suspension cohésive, on peut également s'attendre à ce type de transition quand la force de compression hydrodynamique dépasse la force répulsive provenant du polymère. La séparation entre particules va alors fortement décroître selon l'axe de compression entraînant une augmentation de l'intensité de la force de van der Waals du fait de l'expulsion ou de la compression du polymère dans la zone de contact. On s'attend alors à la formation d'amas de particules coagulées dont les rotations dans le cisaillement vont bloqués l'écoulement avant leur passage suivant l'axe d'extension où ils se détruiront partiellement.

On voit par exemple en reportant, pour le PCP114 la force totale (incluant la force hydrodynamique : - F_H sur la partie compressive) en fonction de la séparation h , pour différents taux de cisaillement, Figure VI.46, que l'on aura une transition dans la force attractive. Pour un taux de cisaillement de 26 s^{-1} celle ci va passer d'une valeur de -40 pN pour une séparation $h = 1,6 \delta$ à une valeur de -150 pN pour un taux de cisaillement de 40 s^{-1} et surtout la séparation aura diminuée brutalement à $0,2 \delta$.

La valeur de 150 pN est assez arbitraire, car on peut supposer que lors de cette transition le polymère est expulsé et n'oppose plus de résistance contrairement à ce qui est prédit par le modèle. Dans ce cas la force attractive sera beaucoup plus grande et la séparation ne sera plus possible sur l'axe extensionnel. Le taux de cisaillement critique de 26 s^{-1} représente le bon ordre de grandeur au vu des simplifications du modèle.

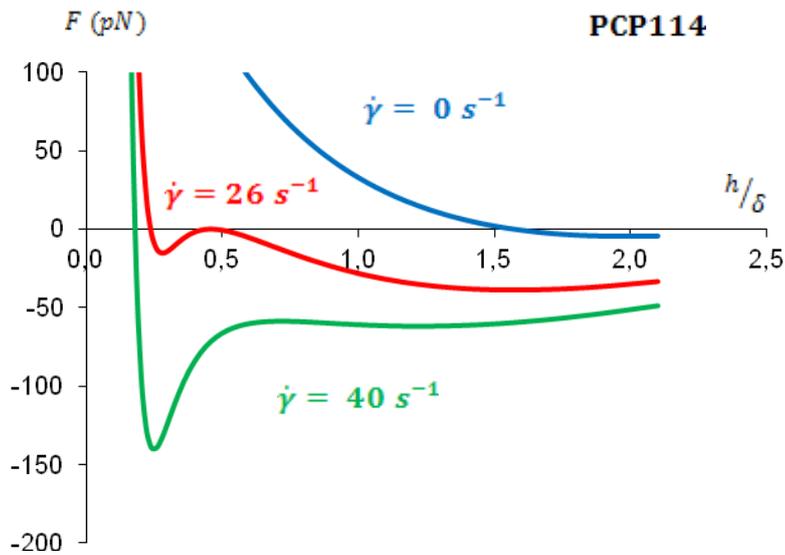


Figure VI.46 : Courbes de forces en fonction du taux de cisaillements pour les microparticules adjuvantées en PCP114

Pour l'OPTIMA100, Figure VI.47, on n'observe pas de saut sur la position du minimum de la force, mais on voit un creusement important du potentiel de force à partir d'un taux de cisaillement de 100 s^{-1} . Ce creusement peut provoquer un rapprochement important des particules et ainsi créer un blocage. Par contre la zone précédente est marquée par un fort rhéoépaississement correspondant à l'accroissement important de la force attractive conjointement à la diminution rapide de la séparation.

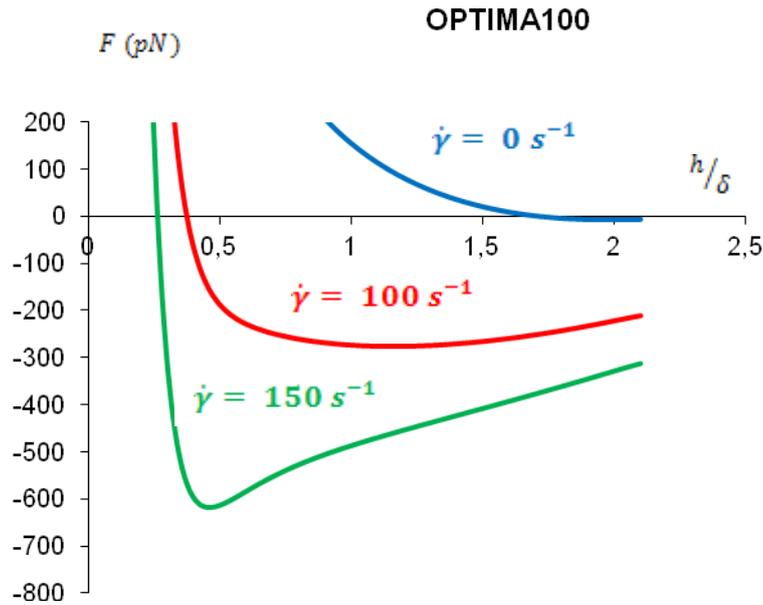


Figure VI.47 : Courbes de forces en fonction du taux de cisaillements pour les microparticules adjuvantées en OPTIMA100

On peut aussi fixer un critère pour évaluer le taux de cisaillement critique en égalant les forces attractives et répulsives: $F_{vdW} + F_H = F_{Patel}$ pour une séparation caractéristique que l'on prendra égale à $h/\delta = 1$.

En utilisant le préfacteur venant des constantes k_1 et k_2 données par Patel on obtient la relation suivante pour le taux de cisaillement critique:

$$\dot{\gamma}_c = \frac{1}{6\pi\mu R^2} \frac{1}{\delta} \left[0.087 kT \left(\frac{\delta}{D_s} \right)^3 - \frac{A_h}{12} \right]$$

Appliqué au PCP 114 avec $\mu = 10^{-3}$ Pa.s, $R=1 \mu\text{m}$, $\delta = 8 \text{ nm}$ et $\delta/D_s = 1,96$ au plateau de l'isotherme d'adsorption où D_s est la distance séparant deux segments. On obtient $\dot{\gamma}_c = 5.5 \text{ s}^{-1}$.

Application à L'OPTIMA100 avec $\delta = 4,4\text{nm}$, et $\delta/D_s=2,24$. On obtient $\dot{\gamma}_c = 26 \text{ s}^{-1}$.

Ces valeurs reflètent le bon ordre de grandeurs des valeurs déterminaient expérimentalement (Figure V.27). Pour obtenir la valeur exacte du taux de cisaillement critique expérimental : $\dot{\gamma}_c = 100\text{s}^{-1}$ il faut prendre une taille d'OPTIMA100 adsorbé de 7

nm. On a ainsi une expression pour les systèmes adhésifs, qui joue le même rôle que celle de [Boersma et Laven., 1990] pour les systèmes purement répulsifs.

Il faut aussi noter que ces expériences sont réversibles, ce qui traduit le fait, que l'agrégation provoquée par le cisaillement est réversible: le polymère chassé ou comprimé dans l'entrefer reprend sa place initiale quand le cisaillement cesse.

[Fall et al., 2010] et [Ovarlez et al., 2010] ont montré que la transition de blocage était associée à une migration rapide des particules des zones de fort taux de cisaillement aux zones de faible taux de cisaillement. En l'occurrence sur les bords du cylindre externe de la géométrie et que dans cette zone la vitesse des particules était nulle.

Nous avons mis au point un système permettant la visualisation du mouvement des particules proche des parois. Malheureusement l'éclairage puissant de l'endoscope utilisé et aussi le fait que les suspensions de carbonates de calcium soient très réfléchissantes provoque une saturation du capteur de la camera utilisé. Un éclairage indépendant devrait permettre de résoudre ce problème.

De cette comparaison modèle/expérience on peut tirer les enseignements suivants:

- 1) Malgré les fortes concentrations en jeu, les modèles basés sur la considération des forces entre deux particules donnent les bons ordres de grandeur, aussi bien pour la contrainte seuil que pour le module de cisaillement.
- 2) On observe une augmentation importante du module et de la contrainte seuil pour des concentrations C_{wt} inférieures ou égales 0.03%wt qui correspondent à des taux de recouvrement de l'ordre de 50%. Cette augmentation est effectivement reproduite par les modèles de Patel ou Vincent et correspond au moment où la force de van der Waals devient supérieure à celle de la barrière stérique. Dans le modèle cette transition est abrupte, mais elle est en pratique moyennée car l'intensité de la force de van der Waals dépend de la forme des particules et des surfaces en contact. La valeur de la contrainte seuil dépend d'ailleurs de la profondeur de ce puits donnée par la force de van der Waals et de l'épaisseur résiduelle donnée par la force répulsive entre couches d'hydratation. En pratique les polymères adsorbés n'ont pas disparus et peuvent contribuer à ponter les deux interfaces; ceci n'est pas possible avec l'OPTIMA100, ce qui pourrait expliquer les contraintes seuil plus faibles en quasi contact et les

meilleures performances de l'OPTIMA100 pour des concentrations de fluidifiant en dessous du plateau d'adsorption.

- 3) L'effet de la force de double couche, reste faible devant les autres forces.
- 4) De façon générale on peut noter que les faibles valeurs de G_0 et de τ_0 pour la plus grande concentration de fluidifiant sont sans doute indicatrices d'une extension de l'épaisseur de la couche de polymère, car, bien que l'on soit déjà au plateau théorique donné par l'isotherme, on a encore un effet important entre 0,06%wt et 0,2%wt. On peut expliquer cette observation par la précipitation de molécules supplémentaires sur la 1ère couche, et ceci est vrai pour les 3 molécules. Plus particulièrement, la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques obtenus sur les nanoparticules et sur les microparticules avec l'OPTIMA100 montrent que, pour les concentrations les plus grandes, l'épaisseur de la couche d'OPTIMA100 doit être nettement plus grande que celle que l'on peut déduire de la longueur de sa chaîne de POE.

VI.9 Conclusion

Dans ce chapitre consacré à la comparaison de l'efficacité des différents fluidifiants sur la rhéologie de suspensions de carbonate de calcium on peut retenir les points suivants :

- La corrélation entre le taux de couverture de la surface par le fluidifiant et les paramètres caractérisant la rhéologie a été clairement mise en évidence. Pour la fraction volumique égale à $\phi_v = 0,52$, on observe un passage progressif entre, une forte contrainte seuil et un comportement rhéofluidifiant, à une disparition totale de la contrainte seuil et un comportement rhéoépaississant. Pour les fractions volumique de 0,60 et 0,64 on retrouve bien cette corrélation avec également la disparition de la contrainte seuil même à la fraction volumique la plus élevée.
- L'augmentation du pH de 8 à 10 se traduit par une augmentation très sensible de la viscosité qui est corrélée avec la précipitation des chaînes POE avec les ions OH^- observée par turbidité ; on fait l'hypothèse que cette précipitation se traduit par un passage en mauvais solvant et une réduction de l'épaisseur de la couche de polymère adsorbée.

- A partir d'une fraction volumique de 0,60 on différencie aisément l'efficacité des molécules pour réduire la viscosité et il apparaît, que la longueur de la chaîne latérale n'a plus d'influence au-delà de 45 motifs : la rhéologie est quasi identique pour les PCP45 et 114. On relie cette observation avec le fait que la densité de la couche de polymère est plus faible sur le PCP114 ce qui diminue la force de répulsion stérique et réduit l'avantage de son plus grand rayon de giration. La plus petite molécule : l'OPTIMA100, qui a une efficacité similaire au PCP45 et au PCP114 à $\phi_v = 0,60$ devient nettement plus fluidifiante à $\phi_v = 0,64$. A une fraction volumique de 0,68 le taux de cisaillement critique de blocage est aussi beaucoup plus haut avec l'OPTIMA100 qu'avec le PCP114.
- La différenciation qui apparaît déjà entre l'OPTIMA100 et les PCP à forte fraction volumique sur les microparticules est considérablement amplifiée sur la rhéologie des nanoparticules et cela aussi bien pour les faibles fractions volumiques que pour les fortes.

Cette étonnante capacité de la molécule d'OPTIMA100 à désagréger les nanoparticules peut être attribuée d'une part à l'énergie de complexation du phosphonate avec le calcium qui est au moins deux fois plus grande que celle du carboxylate et également à sa petite taille, $R_g = 1,7$ nm, comparé à plus de 5 nm pour les autres molécules. Ceci la rend plus apte à s'insérer entre les surfaces initialement en contact des nanoparticules. Il faut d'ailleurs sans doute évoquer à ce sujet la rugosité des microparticules qui est importante à cause du processus industriel de broyage et facilite donc l'introduction du polymère entre les surfaces contrairement aux nanoparticules qui présentent des facettes très lisses comme on peut le voir sur les clichés MEB.

L'autre point clé en ce qui concerne l'efficacité plus grande de l'OPTIMA100 est lié à une adsorption plus importante qui correspond à environ deux couches sur la surface des particules. Ceci se traduit soit, par une épaisseur double, soit par une couche deux fois plus denses. La modélisation nous montre que pour diminuer les contraintes seuils sous la barre des 1 Pa (pour les nanoparticules), il faut effectivement une épaisseur de 7 à 8 nm qui est le double de celle de la molécule greffée et isolée sur la surface. Ce peut être atteint soit par la formation d'une double couche avec les phosphonates à l'extérieur, soit par des micelles de forme plus complexes ou encore simplement par étirement de la molécule provoqué par l'encombrement stérique des molécules voisines et sa grande affinité pour le solvant ($\chi=0,38$).

VII. Conclusion générale

L'originalité de cette étude a été de tester des molécules fluidifiantes sur deux systèmes de particules de nature chimiques identiques mais de degrés d'agrégation différents : des microparticules et des nanoparticules de CaCO_3 . Ceci a été rendu possible grâce à la synthèse de petites particules de calcites réalisées au laboratoire. Cette synthèse a donné des particules de calcite de forme cubique, monodisperses et de taille moyenne égale à 100 nm. Sur ces deux types de particules, une attention particulière a été portée à la comparaison entre deux fluidifiants : un polyélectrolyte peigne : polyméthacrylate-polyoxyéthylène (PCP) et une molécule hybride : polyoxyéthylène-diphosphonate, l'OPTIMA100.

L'étude de la dissociation des PCP et de l'OPTIMA100 montre qu'au pH d'équilibre de la suspension (pH ~ 9), 100% du PCP et 80% de l'OPTIMA100 sont dissociés. Ceci indique que les différentes molécules sont chargées dans la suspension de CaCO_3 et susceptibles de fixer les ions Ca^{2+} utiles à l'adsorption. La connaissance de cette dissociation nous a également permis de déterminer précisément les ions en présence pour le calcul de la longueur de Debye Hückel utilisée pour l'évaluation des forces d'origine électrostatique. La détermination de la constante de complexation du calcium de l'OPTIMA100 et du PCP45 n'a pas non plus montré de différences significatives entre ces deux molécules. Les rayons de giration ont été mesurés par viscosité capillaire et ont servi à déterminer le paramètre de Flory des différentes molécules, ce dernier est nettement plus petit que 0,5 pour l'OPTIMA100 ($\chi = 0,385$) et pour les PCP il est proche de 0,5 ; indiquant alors que l'OPTIMA100 a une meilleure affinité pour le solvant. Nous avons vérifié le bon accord entre le modèle de [Gay et Raphael., 2001] et de [Flatt., 1999] avec nos valeurs expérimentales concernant les rayons de giration. Enfin nous avons montré que ces molécules étaient sensibles à la précipitation par les ions OH^- , HCO_3^- et CO_3^{2-} . Le rapport critique de précipitation des chaînes d'OE par les ions montre que dans les suspensions de CaCO_3 une partie des polymères sont précipités.

Les isothermes d'adsorption sont bien représentées par une isotherme de Langmuir. Elles ont permis de déterminer les masses adsorbées à la saturation de la surface et de montrer que, compte tenu des rayons de giration mesurés ces masses adsorbées correspondaient à une monocouche de fluidifiant aussi bien pour les nanoparticules que pour les microparticules en ce qui concerne les PCP et à plus de 2 couches pour l'OPTIMA100. Nous avons vu que le PCP17 ainsi que l'OPTIMA100 étaient les molécules qui s'adsorbaient en plus grand nombre (exprimé en nombre de segment par nanomètre carré de surface). On a également vérifié qu'une éventuelle micellisation ou précipitation ne faussait pas les mesures d'isotherme en s'assurant que les masses de fluidifiant adsorbées étaient bien proportionnelles à la masse de CaCO_3 dans la mesure où la masse de polymère précipitée par les ions HCO_3^- pouvait être négligée, ce qui est le cas si les mesures de TOC sont effectuées pour des surfaces supérieures à 2m^2 . A partir du modèle de Langmuir, on a pu estimer une énergie d'adsorption de l'ordre de 40 kT par molécule aussi bien pour le PCP45 que pour l'OPTIMA100. Néanmoins il faut voir que ces 40 kT sont partagés par deux sites d'ancrages pour l'OPTIMA100, contre beaucoup plus pour le PCP. Cette remarque nous a amené à penser que le PCP pouvait se désorber plus facilement que l'OPTIMA100, site après site sous l'effet d'un cisaillement. Les expériences d'isotherme sous cisaillement nous ont montré que même avec de forts cisaillements il n'y avait pas de désorption ce qui indique que seul un petit nombre de sites COO^- sont impliqués dans la liaison des PCP avec la surface.

Concernant l'étude de la sédimentation en présence de fluidifiant elle a donné des résultats très différents selon qu'il s'agissait de micro ou de nanoparticules. Pour les microparticules la compaction du sédiment obtenue en présence de PCP45 ($\phi_v = 0,49$) est très voisine de celle obtenue en présence d'OPTIMA100 ($\phi_v = 0,43$).

Pour les nanoparticules en l'absence de fluidifiant on part d'un gel qui se compacte lentement avec une très faible fraction volumique finale ($\phi_v = 0,03$). En présence de PCP45 ce comportement reste identique quelque soit la concentration; par contre en présence d'OPTIMA100 et au dessus de 0,06 %wt en concentration massique on observe une sédimentation avec un dépôt pour lequel $\phi_v = 0,22$. L'OPTIMA100 s'avère donc très efficace pour désagréger les nanoparticules. Le même comportement s'observe sur les nanoparticules en rhéométrie capillaire à faible fraction volumique où l'OPTIMA100 donne une viscosité voisine de celle d'une suspension totalement

désagrégée, alors que le PCP45 donne des viscosités beaucoup plus élevées, typiques d'une suspension agrégée.

On retrouve cette même différence de comportement en comparant l'efficacité de ces deux fluidifiants sur la rhéologie des nano et les microparticules, à savoir sur les microparticules le PCP45 et l'OPTIMA100 ont pratiquement la même efficacité (et même l'OPTIMA100 ne supprime pas complètement la contrainte seuil contrairement au PCP45) sauf pour des fractions volumique à la limite de l'empilement maximale ($\phi_v \geq 0,64$) alors que sur les nanoparticules il y a un ordre de grandeur sur les contraintes seuil en faveur de l'OPTIMA100. Une explication pourrait résider dans le fait que les surfaces des nanoparticules sont moins rugueuses que celles des microparticules et donc peuvent présenter des distances de contact plus faibles entre surfaces. Ceci favoriserait la molécule d'OPTIMA100 qui est plus petite et dont l'énergie d'adsorption par site est plus grande. Sur les microparticules les forces hydrodynamiques, qui sont proportionnelles au carré du diamètre, suffisent à séparer les particules lors d'un cisaillement et dans ce cas l'adsorption des PCP peut se faire aussi bien que celle de l'OPTIMA100. Cette hypothèse est d'ailleurs confortée par le fait qu'en présence de la sonde à ultrasons qui permet, à forte puissance, de séparer temporairement les nanoparticules, le PCP45 disperse les nanoparticules aussi bien que l'OPTIMA100 (cf Figure IV.9)

Maintenant, sur les microparticules nous avons observé cet effet de taille grâce aux PCP, par rapport à la longueur de leurs chaînes POE. On a observé une nette amélioration entre une longueur de chaîne de 25 et 45 motifs POE, cependant le passage à 114 motifs ne change plus la rhéologie des microparticules. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une densité de greffage plus faible qui diminue d'autant l'efficacité de la force répulsive. On retrouve de manière indirecte cet effet de taille de la chaîne POE en faisant varier la qualité du solvant par changement de pH en injectant du CO₂ dans la suspension; le passage en moins bon solvant qui en résulte se traduit aussi par une réduction de la force répulsive et une augmentation de la viscosité. Toujours sur ces microparticules on montre que si le fluidifiant fait bien disparaître la contrainte seuil, il n'évite pas le rhéoépaississement et le blocage à fort taux de cisaillement.

La réalisation d'un rhéomètre avec une cellule hermétique et pouvant développer des couples importants nous a permis d'étudier des suspensions à très forte fraction

volumique ($\phi_v = 0,68$) et de mettre en évidence des transitions de blocage, qui, là encore, sont reportées à plus fort taux de cisaillement pour l'OPTIMA100 que pour le PCP45. L'hypothèse d'une transition de blocage qui se produit lorsque la force hydrodynamique venant du cisaillement domine la force répulsive venant du polymère est confortée par le fait que ce critère donne le bon ordre de grandeur pour le cisaillement critique.

L'utilisation de différents modèles de forces stérique entre polymères pour prédire la contrainte seuil et le module élastique de cisaillement permet également de retrouver les bons ordres de grandeurs des mesures faites sur les nanoparticules et sur les microparticules avec l'OPTIMA100 et le PCP45 (en tenant compte des rayons de giration, de la densité de la couche de polymère ainsi que du paramètre de Flory des différentes molécules). Cependant dans le cas de l'OPTIMA100 il faut prendre une distance entre particules environ deux fois plus grande que celle donnée par la taille des molécules déduite de leur structure et de leur rayon de giration. Il est donc très probable que ces molécules forment à la surface des structures plus complexes que celles représentées par une adsorption en monocouche homogène, par exemple, sous la forme de petites micelles où les chaînes POE qui sont liées par les interactions ions dipôles en particulier avec les ions HCO_3^- et carbonates plus nombreux à la surface des particules. Cette micellisation serait moins effective avec les PCP dont les nombreuses chaînes latérales POE forment par elles-mêmes des « blobs » assimilable à des micelles qui sont moins disponibles pour s'associer avec d'autres molécules. On aurait donc une efficacité avec l'OPTIMA100 qui proviendrait à la fois de sa petite taille ($R_g = 1,7$ nm) et de sa forte énergie d'adsorption qui facilitent la désagrégation des plus petites particules et de sa faculté ensuite à former des micelles à la surface des particules.

Pour aller plus loin dans la compréhension du mode d'action des fluidifiants une étude des tailles des molécules adsorbées sur une surface plane de CaCO_3 (lame biréfringente de polariseur en calcite) par AFM pourrait confirmer les hypothèses émises dans la modélisation sur les épaisseurs des couches d'OPTIMA100 et de PCP45. On peut, également espéré mesurer les forces d'interaction entre surfaces en utilisant des pointes d'AFM avec un dépôt d'or sur lequel on viendrait faire se lier un polyéthylène glycol à terminaison soufrée.

Comme nous l'avons vu, les fluidifiants jouent un rôle important sur le cisaillement critique où apparaît le blocage de l'écoulement et il serait intéressant de poursuivre cette étude de façon plus extensive avec des particules moins polydisperses que celles du BL200. Nous avons observé qu'il était possible de faire croître les nanoparticules synthétisées au laboratoire, en les laissant plusieurs mois en solution pour atteindre une taille de l'ordre du micromètre. Des essais préliminaires ont montré qu'on obtenait avec ces suspensions des comportements de blocage à des concentrations intermédiaires ($\phi_v = 0,6$) qui permettraient ainsi une étude plus aisée des transitions de blocage et de l'effet sur cette transition des différentes molécules que nous avons étudiées.

ANNEXE : Cinétique d'adsorption à partir de l'équation de Langmuir

Les phénomènes d'adsorption sont généralement modélisés par l'isotherme de Langmuir (I.Langmuir, J.American Chemical Society 40 (1918) 1361-1403) qui l'appliqua à l'adsorption d'un gaz sur une paroi solide. Cette équation est transposable à l'adsorption d'une molécule sur la surface d'une particule avec la concentration, $\rho_f = N_f/V$, de molécules remplaçant (à kT près) la pression du gaz. La cinétique de l'adsorption est décrite par: l'équation:

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} = k_a \rho_f (N_s - N_a) - k_d N_a \quad (\text{A-1})$$

Où N_a est le nombre de molécules adsorbées, N_s le nombre de sites d'adsorption, k_a le taux d'adsorption par unité de volume de solution, k_d le taux de désorption. A l'équilibre la dérivée est nulle et on obtient, en divisant par le volume, l'isotherme de Langmuir:

$$\theta = \frac{K \rho_f}{1 + K \rho_f} \quad \text{avec } K = k_a / k_d \quad (\text{A-2})$$

Où $\theta = \rho_a / \rho_s$ est le taux de recouvrement des sites de surface:

Les constantes d'adsorption et de désorption sont proportionnelles à des énergies libres d'activation, de telle sorte que l'on peut relier K à l'énergie libre d'adsorption par:

$K = C e^{-\Delta G/kT}$ où la constante dépend du modèle donnant la variation de potentiel chimique entre le polymère au sein de la solution et le polymère adsorbé. Si on s'intéresse à la cinétique avec comme condition initiale $\rho_f = \rho_0$, la concentration initiale introduite, on doit résoudre l'équation (A-1):

$$\frac{\partial \rho_a}{\partial t} = k_a \rho_f (\rho_s - \rho_a) - k_d \rho_a \quad \text{soit en normalisant le temps par } T = 1/(k_a \rho_s) \text{ et les densités}$$

par ρ_s

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = (C_p - \theta)(1 - \theta) - P_s \theta \quad \text{avec } P_s = \frac{k_d}{k_a \rho_s}, \quad \theta = \frac{\rho_a}{\rho_s} \text{ et } C_p = \frac{\rho_0}{\rho_s}$$

(AII-3)

La solution analytique de cette équation différentielle est la suivante:(avec t en unités réduites):

$$\theta(t) = \frac{A(1 - e^{-2\sqrt{\Delta}t})}{1 - \frac{A}{B}e^{-2\sqrt{\Delta}t}} \quad \text{avec} \quad A = 1 + C_p + P_s - \sqrt{\Delta} / 2 \quad (\text{AII-4})$$

$$B = 1 + C_p + P_s + \sqrt{\Delta} / 2 \quad \Delta = 1 + C_p + P_s^2 - 4C_p$$

D'après (AII-4) la quantité A représente $\theta(t \rightarrow \infty)$:

$$\theta_{\text{eq}} = \left(1 + C_p + P_s - \sqrt{1 + C_p + P_s^2 - 4C_p} \right) / 2 \quad (\text{AII-5})$$

Bien que l'équation (AII-5) semble très différente de l'équation de Langevin sous sa forme habituelle donnée par (AII-2), ces deux équations sont strictement équivalentes comme on peut s'en convaincre en remplaçant dans (AII-2) ρ_f par $\rho_0 - \rho_a$ et en résolvant pour $\theta = \rho_a / \rho_s$. L'équation (AII-2) est directement reliée à la mesure de la densité, ρ_f , du fluide surnageant, alors que (AII-5) est utilisable lorsqu'on connaît uniquement la densité initiale de polymère ρ_0 . Il faut noter que la quantité $C_p = \rho_0 / \rho_s$ peut être reliée à la concentration initiale, $C_{\text{wt}} = m_f^{\text{ini}} / m_s$, en masse de polymère par masse de particules habituellement utilisée dans les expériences. On a en effet: $C_p = N_0 / N_s = m_f^{\text{ini}} / m_f^{\text{adp}}$ où m_f^{ini} est la masse initiale de fluidifiant et m_f^{adp} la masse de polymère adsorbée correspondant au plateau d'adsorption. Soit:

$$C_p = K_f C_{\text{wt}} \quad \text{avec} \quad K_f = \frac{m_s}{m_f^{\text{adp}}} \quad (\text{AII-6})$$

La masse de polymère adsorbée au plateau peut s'estimer, si on suppose une couverture totale de la surface, en connaissant la surface spécifique du solide et la surface occupée par une molécule de polymère. Il faut néanmoins vérifier que la masse de polymère adsorbée au plateau soit bien proportionnelle au nombre de particules. On obtient par exemple pour le PCP45 (cf section III-3) $K_{f45} = 1.76 \cdot 10^3$ pour les microparticules.

Dans ces conditions pour une concentration typique au plateau $C_{\text{wt}} = 2/1000$ on obtient $C_p = 3.5$. On a représenté θ_{eq} (Eq. (5)) en fonction de C_p sur la figure suivante: pour 3 valeurs de P_s .

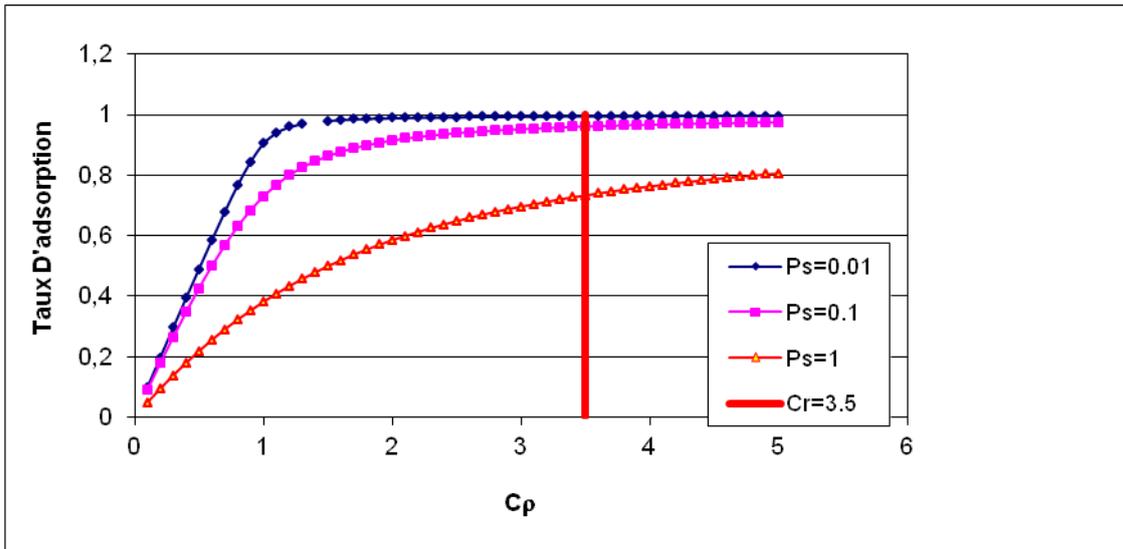


Fig.A.1 Adsorption relative d'équilibre (ρ_a/ρ_s)(Eq.(AII-5)) en fonction de $C_\rho=\rho_0/\rho_s$ pour $P_s=0.01, P_s=0.1, P_s=1$. La barre verticale représente la valeur de C_ρ pour $C_{wt}=0.002$

On voit que la saturation n'est atteinte pour $C_\rho=1$ (c'est à dire pour une concentration initiale de polymère égale à celle des sites disponibles) que si le paramètre $P_s=k_d/(k_a\rho_s)$ est suffisamment petit. Ce paramètre $P_s = 1/(K\rho_s)$ est mesurable expérimentalement à partir de l'isotherme d'adsorption où pour $\theta \rightarrow 0$ la pente de l'isotherme donne K. Par ailleurs on a pour la densité de sites: $\rho_s = m_f^{ads} N_{av}/(M V)$ et avec l'aide de (6): $\rho_s = \rho_{CaCO_3} \Phi N_{av}/(M_{pcp} \cdot K_f)$ où Φ est la fraction volumique de carbonate de calcium et $\rho_{CaCO_3} = 2,5g/cm^3$. la densité du carbonate de calcium . En pratique P_s est de l'ordre de 1% pour les fortes concentrations que nous avons étudiées

Bibliographie

[Aït-Kadi et al., 2002] : A. Aït-Kadi; P. Marchal; L. Choplin; A-S. Chrissemant et M. Bousmina., “*Quantitative Analysis of Mixer-Type Rheometers using the Couette Analogy*”; Canadian J.of Chem Engineering, Vol 80, Decembre 2002

[Bailey and Callard., 1959] : Bailey, F.E. and Callard, R.W., Journal of Applied Polymer Sciences, 1959. 1 : p.56.

[Barnes et al., 1987] : Barnes, H ; Edwards, M ; Woodcock, L. «*Applications of computer simulations to dense suspension rheology* ». Chem. Eng. Sci., 42 ; 591.

[Batchelor., 1972] : Batchelor, J. “*Sedimentation in a dilute suspension of spheres.*” Journal of Fluid Mechanics, p 401-427.

[Batchelor., 2000] : an introduction to fluid dynamics ; G.K.Batchelor, Cambridge University Press, 2000

[Boersma and Laven., 1990]: Boersma W. H., Laven J., Stein H.N. “*Shear Thickening (Dilatancy) in Concentrated Dispersions* » AIChE J., **36** (1990) 321

[Boisvert et al., 2001]: Boisvert, JP; Malgat, A; Pochard, I; Daneault,C. “*Influence of counter-ion on the effective charge of polyacrylic acid in dilute condition*” Polymer, 43 : 141.

[Bovey., 1989] : Bovey, F.A., « *Structure of chains by solutions NMR spectroscopy, in comprehensive polymer* ». Science, Vol 1, Polymer Characterization, Press, P., Editor. 1989. P.367-375.

[Brady et Bossis., 1985]: Brady, J. F. and Bossis, G. “*The rheology of concentrated suspensions of spheres in simple shear flow by numerical simulation*”. J. Fluid Mech. **155**, 105-129 (1985).

[Brown et al., 2010] : E, Brown; N, Forman; C, Orellana; H, Zhang; B, Maynor; D, Betts; J, DeSimone; H, Jaeger. “*Generality of shear thickening in dense suspensions*”, Nature Materials 9,220–224 (2010).

[Cabane et Henon., 2003] : B.Cabane et S.Hénon., “*Liquide: Solutions, dispersion, emulsions, gels*”, Belin; 2003.

[Carpenter., 1974] : Carpenter D.K., G. Santiago, and A.H. Hunt, “*Aggregation of polyoxyethylene in dilute solutions.*” Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Symposium, 1974. 44: p. 75-92.

[Cates et al., 1998]: Cates M.E., Wittmer, J.P., Bouchaud, J.Ph. and Claudin, Ph. “*Jamming, Force Chains and Fragile*”. Matter. *Phys.Rev. Lett.*, **81**, 1841-1844 (1998)

[Cosgrove et al., 1986]: T.Cosgrove , T.M.Obey, B.Vincent “*The configuration of sodium polystyrene sulfonate at polystyrene/solution interface*” [Volume 111, Issue 2](#), June 1986, Pages 409–418)

[Coussot et Ancey., 1999] : P, Coussot et C, Ancey., “*Rheophysique des pâtes et des suspensions.*” EDP sciences 1999.

[Daoud et Williams., 1995] : Daoud, M ; Williams, C ; « *La juste argile* », Les Editions de Physique, 1995.

[de Gennes., 1987] : P.G. de Gennes, “*Polymer at interfaces*”, Advances in colloid and interface Science 27(1987) 189-209

[Devanand., 1991] : Devanand, K. and J.C. Selser, “*Asymptotic behavior and long-range interactions in aqueous solutions of poly(ethylene oxide).*” Macromolecules, 1991. 24: p. 5943-5947.

[Einstein., 1956] : Einstein, A. "*Investigation on the Theory of Brownian Motion.*"
Dover, New York.

[Evans et Napper., 1977]: R.Evans , D.H. Napper "*Perturbation method for incorporating the concentration dependence of the Flory_Huggins parameter into the theory of steric syabilization*" J.C.S. Faraday I **73** (1977)1377

[Fall et al., 2008]: Fall A., Huang N., Bertrand F., Ovarlez G., Bonn D. "*Shear Thickening of Cornstarch Suspensions as a Reentrant Jamming Transition*" Phys. Rev. Lett. **100**, 268302 (2008).

[Fall et al., 2010] : A. Fall, A. Lemaître, F. Bertrand, D. Bonn, G. Ovarlez « Continuous and discontinuous shear thickening in granular suspensions », Physical Review Letters, 105, 268303 (2010).

[Finemann et Ross., 1950] : Finemann, M. and Ross, S.D., « *Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization.* » Journal of Polymer Science, 1950. 5(2) : p.259-262.

[Flatt., 1999] : Flatt, R.J., « *Interparticle forces and superplasticizers in cement suspensions.* » Thèse de Doctorat-Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1999.

[Flatt et Houst., 2001]: Flatt, R. and Y.F. Houst, "*A simplified view on chemical effects perturbing the action of superplasticizers.*" Cement and Concrete Research, 2001. **31**: p. 1169-1176.

[Flatt et Bowen., 2003]: R.J.Flatt,R.Bowen. "*Electrostatic repulsion between particles in cement suspensions: Domain of validity of linearized Poisson-Boltzmann equation for non ideal electrolytes.*" Cement and concrete research 33(2003) 781-791

[Flatt et Bowen., 2006]: Flatt R.J., Bowen P., Yodel "*A Yield Stress Model for Suspensions*" J. Am. Ceram. Soc., **89** [4] 1244–1256 (2006)

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

[Flatt et al., 2009]: R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, and E. Lesniewska, 2009, “*Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants.*” Langmuir, vol. 25, n°2, pp. 845-855.

[Flory., 1953]: P.J.Flory., “*Principle of Polymer chemistry*”. Cornell University Press, 1953.

[French., 2000]: French, R.H., “*Origins and Applications of London Dispersion Forces and Hamaker Constants in Ceramics*”, Journal of American Ceramic Society, vol. 83, 2000, pp. 2117-2146

[Galmiche et al] : Galmiche, L., et al., « *Microstructural characterisation and behaviour in different salt solutions of sodium polymethacrylate-g-POE comb copolymers* ».

[Gay et Raphael., 2001]: C.Gay and E. Raphael, 2001, “*Comb-like polymers inside nanoscale pores*”, Advanced in colloïd and interface science, 94 (2001) p229-236.

[Geffroy., 1997]: Geffroy, C., et al., “*The frontier between adsorption and precipitation of polyacrylic acid on calcium carbonate.*” Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1997. 52(2): p. 183-190.

[Goutev et al., 1997] : Nicolai Goutev, Zhorro S. Nickolov, Georgi Georgiev and Hiroatsu Matsuura., “*Hydration of a short chain poly(oxyethylene) studied by analysis of the O—H Raman band.*” J. Chem. Soc., Faraday Trans., 1997, 93(17), 3167-3171.

[Grant et al., 2002] : Grant; Smith and Bedrov., “*A Molecular Dynamics Simulation Study of the Influence of Hydrogen-Bonding and Polar Interactions on Hydration and*

Conformations of a Poly(ethylene oxide) Oligomer in Dilute Aqueous Solution. »

Macromolecules 2002, 35, 5712-5719

[Hamada et al., 2000]: Hamada, D., Sato, T., Yamato, F., Mizunuma, T. “*Development of New Superplasticizers and Its Application to Self-Compacting Concrete.* in *Sixth CANMET Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixture in Concrete.*” 2000. Nice, France: ACI International.

[Hans et Jong., 1987]: Hans G. de Jong, J.Lyklema, H.P. van Leeuwen “*Conductometric analysis of the competition between monovalent and divalent counterions in their interaction with polyelectrolytes*” *Biophysical chemistry* 27 (1987) 173-182

[Helle., 1985]: A.S.Helle; K.EH.Easterling, M.F.Ashby *Acta Met* 33 (1985) 2163

[Hoffmann., 1982] : Hoffmann, R.L. “*Discontinuous and dilatant viscosity behavior in concentrated suspensions III. Necessary conditions for their occurrence in viscometric flows.*” *Advances in Colloid and Interface Sci.* **17**, 161-184 (1982)

[Hough., 80] : D.B. Hough, L.R. White , *Adv.Colloid. Interface.Sci* 32 (1980) 205

[Hough et White., 1980] : D.B. Hough, L.R. White, *Adv.Colloid. Interface Sci* 32(1980)205

[Hunter., 1993] : Hunter, R.J., « *Introduction to Modern Colloid Science* », Second Edition, Oxford University Press, 1993.

[Hunter., 2002] : Hunter, R.J., « *Fondations of Colloid Science* » Second Edition, Oxford University Press, 2002.

[Hwankyu et al., 2008] : Hwankyu Lee, Richard M. Venable, Alexander D. MacKerell Jr., and Richard W. Pastor., « *Molecular Dynamics Studies of Polyethylene Oxide and Polyethylene glycol: Hydrodynamic Radius and Shape Anisotropy.*, » *Biophysical Journal* **95** (2008) ,15901599

[Iwata et omma., 1974]: H.Iwata,T.Homma "*Distribution of coordination numbers in random packing of homogeneous spheres*" Powder Techn, **10**(1974)79

[Jeon et al., 1991] : S.I.Jeon, J.H.Lee, J.D.Andrade, P.G.de Gennes "*Protein-surface interaction in presence of Polyethylene oxide*". J.Colloid and Interface Science, 142(1991)149-158

[Jolicoeur, C., et al., 2001] : Jolicoeur, C., et al., « *Caractérisation des polycarboxylates utilisés comme superplastifiants* », Colloque Anniversaire, 15 années de collaboration, Maffett, OBJ., Editor. 2001.

[Kapur et al., 1997]: P.C.Kapur,P.J.Scales,D.V.Boger,T.W.Healy "*Yield stress of suspensions loaded with size distributed particles*" AIChE Journal 43(1997) 1171-1179

[Kelen et Tüdos., 1975] : Kelen, T. and Tüdos, F., Journal of Macromolecular Chemistry, 1975. A9 : p. 1.

[Kinoshita et al., 1995] : Kinoshita, M., et al., « *Methacrylic type water soluble polymer as high-range water reducing agent for ultra high-strenght concrete.* » Kobunshi Ronbunshu, 1995. 52(6) : p.357-363.

[Kinoshita et al., 1995 (2)] : Kinoshita et al., « *Synthesis of methacrylic water soluble polymer using sodium methallylsulfonate as molecular weight control agent – Properties as cement dispersing agent* », Kobunshi Ronbunshu, 1995. 52(1) p. 33-38.

[Kirkwood et Riseman., 1948] : Kirkwood et Riseman., « *The intrinsic Viscosities and diffusion constants of flexible Macromolecules in solution* », J.O Chemical Physics, vol 16 n°6.

[Kotin et Nagasawa., 2004]: Leonard Kotin and Mitsuru Nagasawa., "*Chain Model for Polyelectrolytes. VII. Potentiometric Titration and Ion Binding in Solutions of Linear Polyelectrolytes.*" The Journal of Chemical Physics 36, 873-879 (2004);

[Krieger et Dougherty., 1959] : Krieger, I et Dougherty, T. "*A mechanism for non-newtonian flow in suspension of rigid spheres.*" Journal of rheology, 3 : 137-152.

[Lee et al., 2008] : Hwankyu Lee, Richard M. Venable, Alexander D. MacKerell Jr., and Richard W. Pastor « *Molecular Dynamics Studies of Polyethylene Oxide and Polyethylene Glycol: Hydrodynamic Radius and Shape Anisotropy* », Biophysical Journal,95 (2008) 1590,1599)

[Lewis, J.A., et al., 2000]: Lewis, J.A., et al., "*Polyelectrolyte effects on the rheological properties of concentrated cement suspensions.*" Journal of American Ceramic Society, 2000. 83(8): p. 1905-1913.

[Lootens et al., 2003]: Lootens D., Van Damme H. and Hebraud P. "*Giant Stress Fluctuations at the Jamming Transition*" Phys. Rev. Lett. **90**, 178301 (2003)

[Manciu et Ruckenstein., 2001] : M.Manciu,E.Ruckenstein "*Role of the hydration force in the stability of colloids at high ionic strengths*", Langmuir 17(2001) 7061-7070

[Molerus., 1975] : O.Molerus "*Theory of yield of cohesive powders*" Powder Technology, 12(1975) 259-275

[Napper, 1983] : Napper, 1983, "*Polymeric stabilization of Colloïdal Dispersions* " Academic Press

[Neuville., 2007] : M.Neuville. « *Les fluidifiants du Plâtre* ». Thèse de l'université de Nice, 2007.

[Neuville et al., 2011] : M. Neuville, G. Bossis, J. Persello and O.Volkova, P. Boustingory, M. Mosquet., "*Rheology of a gypsum suspension in the presence of different superplasticizers*"; J.Rheology, (2012), vol. 56(2), p. 435-

[Ohta et al., 1997]: Ohta, A., Sugiyama, T., and Tanaka, Y. “*Fluidizing mechanism and application polycarboxylate-based superplasticizers.*” in *SP 173-19*. 1997.

[Ohta et al., 2000]: Ohta, A., Sugiyama, T., and Uomoto, T. “*Study of dispersing effects of polycarboxylate-based dispersant on fine particles.*” in *SP 195-14*. 2000.

[Ovarlez et al., 2010]: G.Ovarlez, Q.Barral,P.Coussot, « *Three-dimensional jamming and flows of soft glassy materials* », *Nature Materials* 9,(2010)115-119.

[Patel et al., 1988] : S.Patel,M.Tirrel,G.Hadziioannou, "A simple model for forces between surfaces bearing grafted polymers applied to data on adsorbed block copolymers". *Colloids and Surface* **31**(1988)157-179

[Parneix et al., 2009] : C. Parneix, J. Persello, R. Schweins, B. Cabane, 2009, *Langmuir*, vol. 25, n°8, pp. 4692-4707

[Platel., 2002] : Platel, D., « *Les effets couplés de la précipitation d'espèces secondaires sur la durabilité des bétons.* » Thèse de à l'Université de Marne la Vallée (77), Juin 2002.

[Pedersen & Sommer., 2005] : J.S.Pedersen,C. Sommer; *Prog.Colloid.Polym.Chem.* 2005,130,p 70-78

[Quemada., 1998]: D.Quemada. “*Rheological modelling of complex fluids*”. The concept of effective volume fraction revisited. *Eur. Phys. J. AP* 1, 119-127, 1998.

[Quemada et Berli., 2002] : D, Quemada ; C, Berli., « *Energy of interaction in colloïds and its implications in rheological modeling* », *Advances in colloïd and interface Science*, 98 2002 51-85.

[Roques, 1995] : Roques H, « *Reflexion sur le calcul des équilibres calco-carboniques* », *Tribune de l'eau*, 48 (1995) 43-50

[Rubinstein et Colby., 2003]: M. Rubinstein & R. C. Colby, Polymer Physics (Oxford University Press, 2003)

[Rumpf., 1962]: H.Rumpf et W.A.Knepper "*Agglomeration*". Intersciences Publishers, New York, 1962 p 379)

[Russel et al., 1991]: Russel, W.B., Sville, D.A., Schowalter W.R., « *Colloidal Dispersions* », Cambridge University Press, 1991.

[Rutger., 1962]: I.R. Rutger. "*Relative viscosity of suspensions of rigid spheres in newtonian liquids.*" *Rheol. Acta*, (2) : 202,210, 1962.

[Sabbagh et al., 1999]: Sabbagh, I., Delsanti, M., and Lesieur, P., « *Ionic distribution and polymer conformation, near phase separation, in sodium polyacrylate/divalent cations mixtures : small angle X-ray and neutron scattering.* » *European Physical Journal B*, 1999. 12(2) : p. 253-260.

[Sakai., 2000] : Sakai, E., J.K. Kang, and M. Daimon. "*Action mechanisms of comb-type superplasticizers containing grafted polyethylene oxide chains in Superplasticizers and other chemical admixtures in concrete.*" *Proceedings Sixth International Conference CANMET. 2000. Nice, France: ACI International*

[Schweins et al., 2003] : Schweins, R., Lindner, P., and Huber, K., « *Calcium induced shrinking of NaPA chains : A SANS investigation of single chain behavior,* » *Macromolecules*, 2003, 36(25) : p.9564-9573.

[Schweins and Huber., 2001] : Schweins, R. and Huber, K., « *Collapse of sodium polyacrylate chains in calcium salt solutions* », *European Physical Journal E*, 2001, 5(1) : p.117-126.

[Senis., 1998] : D.Senis. « *Agregation, gelification et sedimentation dans les suspensions colloïdales et les fluides complexes.* » Thèse de l'université Paris 6, 1998.

[Stumbé., 1999] : Stumbé, J.-F., et al., « *Synthesis and characterization of w-dihydraxylated polystyrene oligomers. Simulation of the dree radical polymerization of styrene in the presence of α -thioglycerol* ». Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 1999. 267 : p.35-43

[Suzuki et al. 1981]: M.Suzuki.,K. Makino,M.Yamada,K.Inoya, "A study on the coordination number in a systeme of randomly packed uniform sized spheres" Int.Chem.Eng.,21(1981)482

[Suzuki et Oshima., 1983]: M. Suzuki, T.Oshima "Estimation of the coordination number in a Multi-component mixture of spheres" Powder Technology 35(1983)159

[Suzuki et Oshima., 1985]: M. Suzuki, T.Oshima "Coordination number of a Multi-component randomly packed bed of spheres with size distribution" Powder Technology 44(1985)213

[Taunton et al., 1988]: H.J.Taunton, C.Toprakcioglu, L.J.Fetters, J.Klein. "Forces between surfaces bearing terminally anchored polymer chains in good solvents" Nature 332 (1988), 712-714).

[Thomas., 1965]: D.G. Thomas. "Transport characteristics of suspension : a note on the viscosity of newtonian suspensions of uniform spherical particles." J. Colloid Sci, (20) :267–277, 1965

[Uchikawa., 1994]: Uchikawa, H. "Hydration of cement and structure formation and properties of cement paste in the presence of organic mixture in Importance of Recent Microstructural Developments in Cement and Concrete." 1994. Sherbrooke: Concrete Canada.

[Uchikawa., 1995]: Uchikawa, H., D. Sawaki, and S. Hanehara, "Influence ok kind and added timing of organic admixture on the composition, structure and property of fresh cement paste." Cement and Concrete Research, 1995. 25(2): p. 353-364.

[Uchikawa et al., 1997]: Uchikawa, H., Hanehara, S., and Sawaki, D., “*The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture.*” *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(1): p. 37-50.

[Velten et al.,] : Velten, U et al., « *Blends of polycarboxylate-type superplasticizers in use for concrete admixtures.* » *Proceedings of the Second International Symposium on Self-Compacting Concrete* : p. 187-194.

[Venuat., 1984] : Venuat, M., « *Adjuvants et traitements. Techniques modernes d'amélioration des ouvrages en béton.* » 1984

[Vincent et al., 1980] : B.Vincent, P.F.Luckham, F.A.Waite, “*The effect of free polymer on the stability of sterically stabilized dispersions*” *J.C.I.S.* **73**(1980)508-521)

[Vincent et al., 1986]: B.Vincent, J.Edwards, S.Emmett,A.Jones, “*Depletion flocculation in dispersions of sterically stabilised particles(soft spheres)*”. *Colloids and Surfaces* 18(1986) 261-281)

[Wafra., 1994] : M.Wafra. « *Sédimentation en presence d'agregation dans les suspensions colloïdales : Etude expérimentale des suspensions de carbonate de calcium.* » Thèse de l'université Paris Nord, 1994.

[Yoshioka et al., 1997]: Yoshioka, K; Sakai, E; Daimon, M; Kitahara, A. “*Role of steric hindrance in the performance of superplasticizers for concrete.*” *J.o.American Ceramic Society*, 80: 2667-2671.

[Yoshioka et al., 1997] : Yoshioka, K ; Saikai, E ; Daimon, M ; Kitahara, A ; « *Role of steric Hindrance in the performance of superplastizers for concrete* » ; *Journal of the American ceramic society*, vol 80, n°10, 1997 2667-2671.

[Yamakawa., 1977]: Yamakawa (1977), “*A Hypothesis on Polymer Chain Configurations. Helical Wormlike Chains.*” *Macromolecules*, Vol. 10, No. 3, May-June 1977 (p692-696).

[Yamada., 2000]: Yamada, K., Takahasi, T. ,Hanehara, S. Matsuhisa, M., “*Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer.*” *Cement and Concrete Research*, 2000. **30**(2): p.197-207.

[Zhou *et al.*, 1999]: Zhou Z., Solomon M.J., Scales P.J.and Boger D.V. “*The yield stress of concentratedfloculated suspensions of size distributed particles*” *J.Rheol.* **43**, (1999) 65-71

Résumé

Cette étude se situe dans le contexte industriel de l'utilisation de superplastifiants pour la réalisation de bétons haute performance. Pour mieux comprendre le mode d'action des molécules fluidifiantes nous avons utilisé un système modèle constitué de suspensions de particules de carbonate de calcium l'une commerciale et constituée de microparticules et l'autre synthétisée au LPMC et constituée de nanoparticules. L'étude a porté sur cinq molécules organiques : quatre de type polyméthacrylates greffés polyoxyéthylène (PCP) avec des longueurs de greffons différentes et un diphosphonate polyoxyéthylène : OPTIMA100.

La caractérisation des grandeurs pertinentes des fluidifiants comme leurs complexations vis-à-vis des ions ; leurs degré d'ionisation, leurs tailles, leurs affinités avec le solvant ou encore leurs capacités d'adsorption sur les surfaces a été effectuée.

D'importantes différences d'efficacité de ces fluidifiants vis-à-vis de la rhéologie et de la sédimentation des deux types de suspension ont été mises en évidence. Ces différences de comportements ont été interprétées grâce à la caractérisation effectuée sur les fluidifiants et à la modélisation des forces interparticulaires.

Abstract

This study deals with the industrial context where the superplasticizers are used to manufacture the high performance cements. To better understand the action mode of plasticizing molecules, we used a model system which consists of calcium carbonate particles suspensions: in one hand, commercial microparticles suspension, and in the other hand, self synthesized nanoparticles suspensions. The study focuses on the use of five organic plasticizers: four types of polymethacrylates grafted polyoxyethylene (PCP) with different lengths of grafts, and a diphosphonate polyoxyethylene (OPTIMA100).

Characterization of the plasticizers relevant parameters such as their complexation with the ions, their ionization degree, their size, their affinity with the solvent and their adsorption ability on the particles surfaces was performed.

Significant differences in the effectiveness of these thinners regarding to the rheology and sedimentation of the two types of suspension were identified. These discrepancies in the behavior were interpreted by means of; the characterization performed on the thinners, and modeling of interparticle forces.