

Comportement viscoélastique linéaire et faiblement non-linéaire de suspensions concentrées de plaquettes d'argile colloïdales

Frédéric Bossard¹, Michel Moan² et Thierry Aubry²

¹Laboratoire de Rhéologie UMR 5520, BP 53, Université Joseph Fourier, 1301 rue de la Piscine, 38041 Grenoble Cedex 9, France

²Laboratoire de Rhéologie, 6 avenue Le Gorgeu - CS93837, 29238 Brest Cedex 3
frederic.bossard@ujf-grenoble.fr

Résumé :

Le comportement viscoélastique des suspensions très concentrées ($\phi > 0,4$) a été étudié en régime linéaire et faiblement non-linéaire, en fonction de la fraction volumique, de la force ionique et en présence d'un polymère à différentes concentrations. Les grandeurs matérielles telles que les modules viscoélastiques en régime linéaire et l'énergie de cohésion sont fortement augmentées à la fois par l'augmentation de la fraction volumique et par la diminution de la force ionique. Notre attention a porté sur l'étude du comportement des suspensions de plaquettes d'argiles soumises à des cisaillements oscillatoires à forte amplitude (LOSE). La réponse viscoélastique présente en particulier un pic du module G'' caractéristique d'un effet extra dissipatif. L'étude rhéologique montre que l'intensité de cet effet extra dissipatif est fortement influencée par les interactions de volume exclu, électrostatiques et stériques. Les interprétations proposées sont basées sur le couplage entre les interactions inter-particulaires et les interactions hydrodynamiques.

Abstract :

The viscoelastic behavior of very concentrated suspensions of kaolinite particles has been investigated in the linear and weakly non-linear regime as a function of volume fraction, ionic strength and in the presence of polymer at various concentrations. Material properties such as linear viscoelastic moduli and cohesive energy are extensively enhanced by either increasing volume fraction or decreasing ionic strength. Attention has been paid to the large amplitude oscillatory shear (LAOS) behavior of concentrated suspensions of plate-like particles. In particular, viscoelastic response exhibit a hump in G'' curves that characterizes an extra viscous dissipative contribution. Rheological investigations demonstrate the extreme sensitivity of the extra viscous dissipation intensity to excluded volume, electrostatic and steric interactions. Interpretations, based on the coupling between inter-particle interactions and hydrodynamics, have been proposed.

Mots-clefs : Effet extra-dissipatif; interactions inter-particulaires; forces hydrodynamiques

1 Introduction

Les suspensions de kaolin se distinguent des suspensions de particules sphériques par le caractère anisométrique des particules, associé à des propriétés électrostatiques de surface complexes. Les particules de kaolin ont donc la particularité de combiner des interactions de volume exclu, liées à leur anisométrie et des interactions électrostatiques entre les surfaces chargées. En présence de sel de type phosphate de sodium, les ions phosphates se condensent préférentiellement sur les faces latérales des particules, neutralisant ainsi les éventuelles charges positives et conduisant à une charge nette négative sur l'ensemble des surfaces [Nicol and Hunter (1970)]. Les interactions électrostatiques entre les particules sont donc majoritairement de type répulsif. Sous l'action de ces différentes interactions, les suspensions de fraction

volumique supérieure à 30%, s'organisent en domaines quasi-continus et denses de plaquettes alignées, caractérisés par un ordre nématique de quelques micromètres [Moan et al. (2003)]. Le comportement viscoélastique des suspensions très concentrées, soumises à des amplitudes de déformation croissantes, se caractérise par un pic du module G'' dans le domaine faiblement linéaire dont l'origine microstructurale reste encore inconnue.

Nous avons étudié l'influence de la fraction volumique, de la force ionique et de la concentration en polymère sur la réponse viscoélastique en régime linéaire et faiblement non-linéaire pour déterminer la contribution respective des interactions de volume exclu, électrostatiques et stériques.

2 Influence de la fraction volumique

Considérons tout d'abord l'influence de la fraction volumique sur les grandeurs matérielles en régime linéaire. Les figures 1 (a), (b) et (c) montrent respectivement les modules viscoélastiques G'_0 et G''_0 , l'amplitude de déformation critique γ_c marquant la fin du régime linéaire et l'énergie de cohésion E_c déterminée par la relation (1) en fonction de la fraction volumique.

$$E_c = \frac{1}{2} G'_0 \gamma_c^2 \quad (1)$$

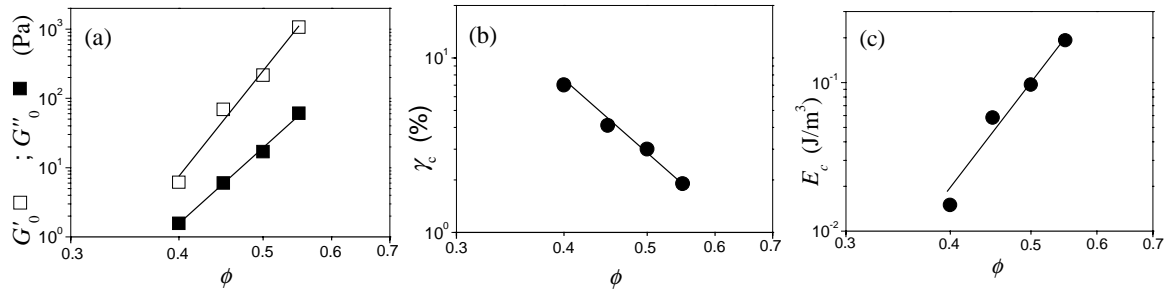


Figure 1: (a) modules plateaux G'_0 , G''_0 ; (b) amplitude de déformation critique γ_c et (c) énergie de cohésion E_c en fonction de la fraction volumique.

L'augmentation de la fraction volumique se traduit par l'augmentation significative des modules plateau G'_0 et G''_0 , associée à la décroissance de γ_c , conduisant à une augmentation de l'énergie de cohésion des suspension en ϕ^7 . Une telle augmentation de l'énergie de cohésion avec ϕ résulte de l'augmentation des interactions de volume exclu entre les plaquettes d'argile lorsque la distance interparticulaire diminue.

Considérons maintenant le comportement faiblement non-linéaire des suspensions concentrées. La figure 3 montre le module de perte réduit G''/G''_0 en fonction de l'amplitude de déformation pour différentes fractions volumiques. Pour $\phi > 40\%$, le module de perte présente un pic dont l'intensité augmente avec la fraction volumique. Pour des amplitudes de déformation inférieures à γ_{\max} , associée à l'intensité maximum du pic du module G'' , le rapport $I(3\omega_0)/I(\omega_0)$ est inférieur à 5%. Ce pic apparaît donc dans un régime de déformation faiblement non-linéaire et peut être traité raisonnablement dans le cadre de la viscoélasticité linéaire. De plus, cet effet non-linéaire est indépendant de la fréquence à laquelle la mesure est effectuée. Ce résultat montre que la réponse viscoélastique des suspensions de kaolin est indépendante de l'échelle de temps des sollicitations mécaniques imposées à l'échantillon mais dépend essentiellement de l'amplitude de déformation imposée.

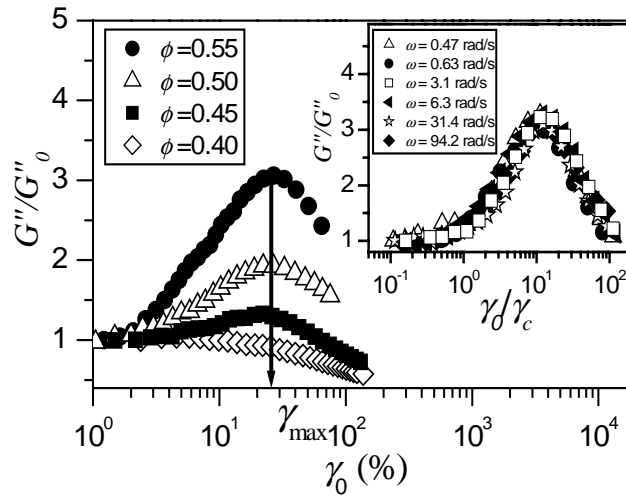


Figure 2: Module de perte réduit G''/G''_0 en fonction de l'amplitude de déformation réduite γ_0/γ_c à différentes fractions volumiques. Insert: module réduit G''/G''_0 d'une suspension à $\phi = 55\%$ en fonction de l'amplitude de déformation réduite à différentes fréquences.

Ce comportement extra-dissipatif provient du mouvement relatif complexe entre les particules voisines, associant un déplacement relatif dans le plan des faces basales et selon leur normale. Nous avons estimé l'intensité d'un tel déplacement pour une amplitude de déformation γ_0 , en considérant le cas simple de deux particules parallèles l'une par rapport à l'autre, distantes d'une grandeur e et orientées d'un angle α par rapport au champs d'écoulement. D'après l'expression du tenseur gradient de déplacement, les déplacements relatifs $\Delta L/d$ et $\Delta e/e$ selon les directions parallèles et perpendiculaires aux faces basales des particules sont donnés respectivement par:

$$\frac{\Delta L}{d} = \gamma_0 \cos^2 \alpha \frac{e}{d} \quad (2) \quad \text{et} \quad \frac{\Delta e}{e} = \frac{\gamma_0}{2} \sin 2\alpha \quad (3)$$

où d est le diamètre moyen des plaquettes d'argiles, de l'ordre de 320 nm. Considérons une suspension à $\phi = 0.55$ pour laquelle la distance interparticulaire estimée à partir d'un modèle d'empilement simple des plaquettes est de l'ordre de 20 nm. Sous un cisaillement oscillatoire d'amplitude γ_{\max} , marquant le maximum d'intensité du pic du module G'' , les déplacements relatifs $\Delta L/d$ et $\Delta e/e$ atteignent respectivement 1.6% et 9.6%. L'augmentation de l'intensité du pic du module G'' avec ϕ montre l'influence croissante des interactions de volume exclu lorsque la distance interparticulaire diminue. D'un point de vue phénoménologique, le pic du module G'' provient probablement de l'augmentation de dissipation visqueuse induite par le déplacement relatif des plaquettes. Dans ce mouvement, la variation de l'intensité des interactions électrostatiques et/ou stériques doit avoir une influence sur cet effet extra-dissipatif dont nous allons étudier l'importance en modifiant la force ionique du milieu dispersant d'une part et en ajoutant un polymère hydrophile en concentration variable d'autre part.

3 Influence de la force ionique

Les suspensions sont préparées à partir d'une solution de phosphate de sodium à différentes forces ioniques. Les figures 3 et 4 montrent respectivement l'énergie de cohésion en fonction de la force ionique et la dépendance du module de perte réduit avec l'amplitude de déformation, pour différentes forces ioniques. L'énergie de cohésion des suspensions de kaolin décroît

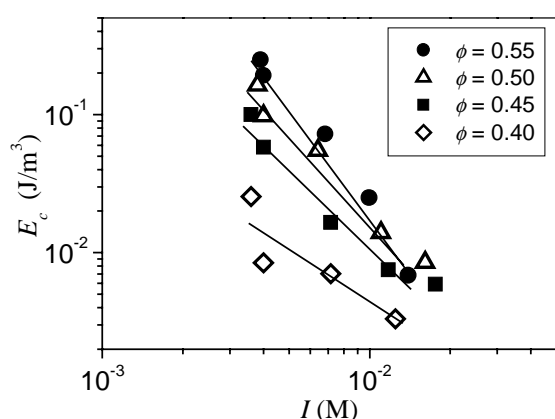


Figure 3: Energie de cohésion E_c en fonction de la force ionique aux fractions volumiques $\phi = 0.40$ (\diamond), 0.45 (\blacksquare), 0.50 (\triangle) et 0.55 (\bullet), $\omega = 1$ Hz.

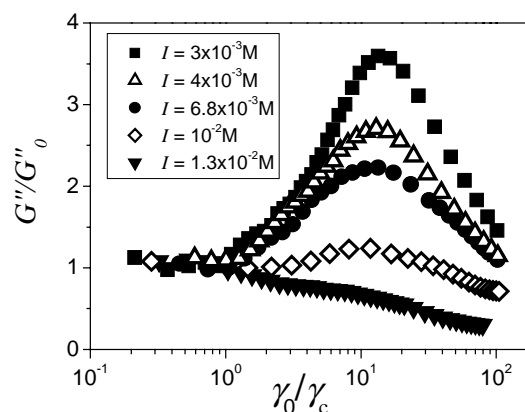


Figure 4: Module de perte réduit G''/G''_0 en fonction de la déformation réduite γ_0/γ_c aux force ioniques $I = 3 \times 10^{-3}$ M (\blacksquare), 4×10^{-3} M (\triangle), 6.8×10^{-3} M (\bullet), 10^{-2} M (\diamond) et 1.3×10^{-2} M (\blacktriangledown), $\phi = 0.55$ et $\omega = 1$ Hz.

fortement lorsque la force ionique I du milieu dispersant augmente. Notons que cette décroissance est d'autant plus prononcée que la fraction volumique est élevée. L'influence de la force ionique sur les effets non-linéaire se traduit par une diminution significative de l'intensité du pic du module G'' lorsque I augmente. Pour une force ionique $I = 4 \times 10^{-3}$ M, la longueur de Debye $\kappa^{-1} \sim 4$ nm, représente près de 20% de la distance interparticulaire e à $\phi = 0.55$. Aux faibles forces ioniques, les faces basales sont par conséquent en forte interaction répulsive. Lorsque la force ionique augmente, les charges de surface sont progressivement écrantées, la longueur de Debye diminue, conduisant à la diminution de l'intensité des interactions électrostatiques répulsives entre les particules. Les résultats rhéologiques suggèrent que les interactions électrostatiques contribuent à l'effet extra-dissipatif sous la forme d'une dissipation électrovisqueuse provenant de la déformation de la couche ionique qui enveloppe les particules.

4 Influence de la concentration en polymère

Pour cette partie de l'étude, la fraction volumique et la force ionique sont fixées respectivement à $\phi = 0.45$ et $I = 4 \times 10^{-3}$ M. Le polymère hydrophile utilisé est un (hydroxypropyl) guar, (HPG), synthétisé par la société Fratelli Lamberti s.p.a. (Albizzate, Italie). La masse moléculaire moyenne en poids est proche de $2 \cdot 10^6$ correspondant à un degré de polymérisation de l'ordre de 3000 et d'une polymolécularité de 1.5.

Des mesures préliminaires d'adsorption ont montré que le polymère s'adsorbe sur les particules de kaolin. L'isotherme d'adsorption, de type Langmuir, se caractérise par une saturation de la quantité de polymère adsorbé pour une concentration en polymère suffisante pour couvrir la surface accessible des particules. Pour une fraction volumique $\phi = 0.55$, la quantité de polymère adsorbée à la saturation des surfaces, de l'ordre de 1 mg/g, correspond à une concentration en polymère dans le milieu dispersant de 2000 ppm.

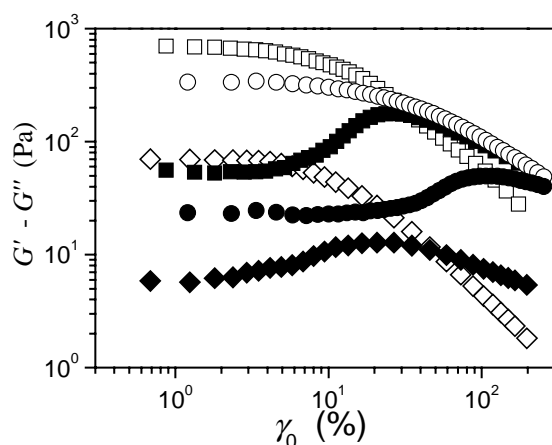


Figure 5: Module élastique (symboles vides) et module de perte (symboles pleins) des suspensions de kaolin à $\phi = 0.45$ sans polymère (\diamond, \blacklozenge), avec 2000 ppm (\square, \blacksquare) et 6250 ppm (\circ, \bullet) d'HPG.

La figure 5 montre le comportement viscoélastique linéaire des suspensions sans polymère et en présence de 2000 ppm et 6250 ppm d'HPG.

La présence de polymère ne modifie pas qualitativement le comportement viscoélastique linéaire des suspensions concentrées mais modifie très fortement les grandeurs matérielles qui les caractérisent.

Les figures 6 (a) et (b) montrent respectivement la dépendance de l'énergie de cohésion E_c et de l'intensité du pic du module de perte réduit, représentée par G''_{\max}/G''_0 , avec la concentration en polymère pour des suspensions de kaolin à $\phi = 0.45$.

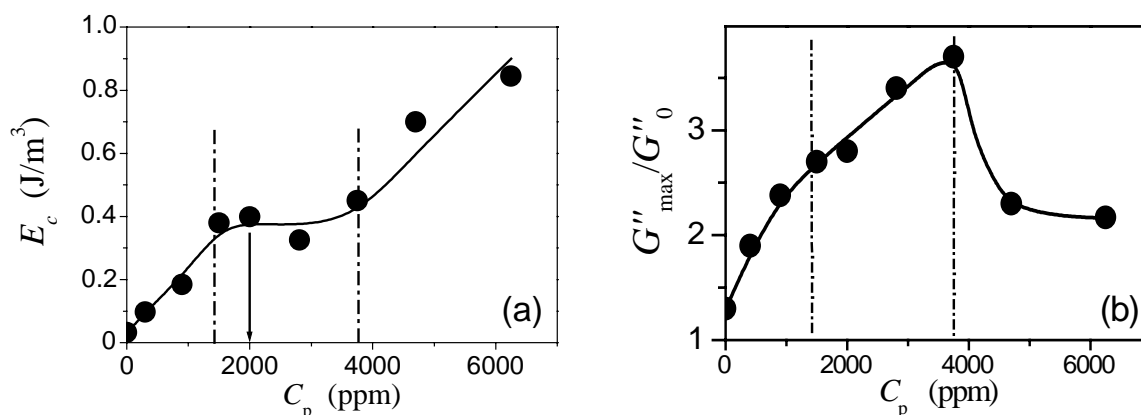


Figure 6 (a) Energie de cohésion E_c et (b) intensité réduite du pic du module G'' des suspensions de kaolin à $\phi = 0.45$ en fonction de la concentration en polymère, $\omega = 1$ Hz

Ces figures mettent clairement en évidence trois régimes de concentrations avec un régime intermédiaire débutant au voisinage de la concentration de saturation de 2000 ppm. Pour des concentrations inférieures à la concentration de saturation des surfaces solides, E_c et le module réduit G''_{\max}/G''_0 augmentent fortement avec la concentration en polymère. Au voisinage de la concentration de saturation, l'énergie de cohésion stagne et le module réduit G''_{\max}/G''_0 croît de façon plus modérée alors que pour des concentrations supérieures à 4000 ppm, E_c croît à nouveau et le module réduit G''_{\max}/G''_0 décroît de façon significative.

A l'échelle moléculaire, il est admis que les chaînes adsorbées forment une couche d'épaisseur voisine du rayon de giration R_g [Semenov *et al.* (1996, 1997)] . La distance interparticulaire, de l'ordre de 40 nm à $\phi = 0.45$ est petite par rapport à $2.R_g \sim 180$ nm. Par conséquent, les chaînes adsorbées sont confinées dans l'espace interparticulaire. Pour des concentrations en polymère inférieures à la concentration de saturation des surfaces minérales, l'augmentation conjointe de E_c et du module réduit G''/G''_0 peut être attribuée à la fois au pontage des particules par les chaînes et à l'augmentation des interactions stériques entre les chaînes confinées, adsorbées sur les particules. Lorsque la concentration en polymère augmente au voisinage de la concentration de saturation des particules, les interactions stériques entre les couches de polymère adsorbé sont favorisées au détriment du pontage moléculaire, conduisant à un nivellement de E_c . En revanche, en excès de polymère ($C > 4000$ ppm), l'augmentation de l'énergie de cohésion est principalement due à l'augmentation des interactions stériques entre chaînes adsorbées, la présence de polymère libre rendant le mécanisme de pontage des particules plus difficile. Dans le même temps, les chaînes libres induisent un effet de lubrification entre les couches de polymère adsorbé, responsable de la forte décroissance de l'intensité de l'effet extra-dissipatif.

4 Conclusion

Le comportement linéaire et faiblement non-linéaire de suspensions très concentrées de kaolin a été étudié en fonction de la fraction volumique, de la force ionique et de la concentration en polymère. Ces paramètres ont été utilisés pour étudier séparément l'influence respective des interactions de volume exclu, des interactions électrostatiques et des interactions stériques sur le comportement rhéologique des suspensions.

L'énergie de cohésion des suspensions croît lorsque les interactions interparticulaires augmentent, sous l'effet de l'augmentation de la fraction volumique, de la concentration en polymère ou de la diminution de la force ionique.

Le comportement faiblement non-linéaire se caractérise par un pic du module G'' dont l'intensité est modulée par l'intensité des interactions répulsives. Cet effet extra-dissipatif est principalement renforcé par l'augmentation des interactions répulsives entre les particules, à l'exception des concentrations élevées de polymère pour lesquelles des effets de lubrification via les chaînes de polymère libre diminuent cette dissipation visqueuse.

L'ensemble des résultats rhéologiques suggèrent que l'effet extra-dissipatif résulte i) de la contribution des forces hydrodynamiques dues au mouvement relatif complexe entre particules voisines et ii) des interactions répulsives de type volume exclu, électrostatique et stérique.

Références

- Moan, M., T. Aubry and F. Bossard, "Nonlinear behavior of very concentrated suspensions of plate-like kaolin particles in shear flow," *J. Rheol.* 47, 1493-1504 (2003).
- Nicol, S. K., and R. J. Hunter, "Some rheological and electrokinetic properties of kaolinite suspensions," *J. Chem.* 23, 2177-2186 (1970).
- Semenov, A. N.; J. Bonet-Avalos, A. Johner, A. and J. F. Joanny, "Adsorption of Polymer Solutions onto a Flat Surface," *Macromolecules* 29, 2179-2196 (1996).
- Semenov, A.N., J. Bonet-Avalos, A. Johner and J. F. Joanny, "Interaction between Two Adsorbing Plates: The Effect of Polymer Chain Ends," *Macromolecules* 30, 1479-1489 (1997).