

Rhéologie des mélanges de particules microniques de CaCO₃ stabilisés par un gel de polyol/silice

Problématique : L'industrie a toujours pour but d'optimiser la mise en œuvre et les propriétés finales des matériaux composites. Dans le cas de suspensions concentrées de particules suspendues dans un polymère fluide, la compréhension du comportement rhéologique est essentielle. Lorsque les tailles des charges en suspension sont supérieures au micromètre, les effets de gravité deviennent prépondérants. Les suspensions peuvent alors se séparer par sédimentation. Une des façons de stabiliser les particules vis à vis de la sédimentation est de gélifier la phase liquide suspendante, pour lui conférer un comportement à seuil d'écoulement.

Système étudié : Nous avons étudié les propriétés rhéométriques de mélanges d'une charge minérale micronique (diamètre de 1 à 200 μm) de carbonate de calcium (CaCO₃) dans une matrice polymère gélifiée par l'adjonction de silice colloïdale. La phase suspendante est constituée d'une matrice polymère formulée principalement de polyol, d'un surfactant siliconé, de catalyseurs et de silice colloïdale. L'adjonction de silice permet de gélifier le polyol conduisant à un comportement de fluide à seuil d'écoulement de la phase suspendante pouvant maintenir en suspension les charges microniques. Ces mélanges sont utilisés pour l'élaboration de mousses polyuréthane composites.

Pour qu'une particule sédimente dans un fluide à seuil, la masse de celle-ci doit être suffisamment élevée pour pouvoir engendrer autour d'elle des contraintes plus grande que le seuil d'écoulement (τ_0). Ce phénomène est quantifié par un critère de stabilité défini comme étant le rapport entre les effets de la contrainte de seuil et ceux de la gravité :

$$Y_{\max} = \frac{\tau_0}{(\rho - \rho_p)gD}$$

Y_{\max} est la valeur pour laquelle la particule reste immobile et ρ et ρ_p sont les masses volumiques du fluide suspendant et des particules. Ce critère permet donc l'évaluation de la valeur minimale du seuil de contrainte τ_0 pour obtenir la stabilité de la particule. Les valeurs de Y_{\max} sont de l'ordre de 0.07. Par exemple, pour les diamètres caractéristiques de la granulométrie du carbonate de calcium étudié pour $D_{50} = 44 \mu\text{m}$, $\tau_0 = 0.049 \text{ Pa}$ et pour $D_{90} = 108.1 \mu\text{m}$, $\tau_0 = 0.12 \text{ Pa}$. La mesure du seuil d'écoulement est donc une donnée fondamentale.

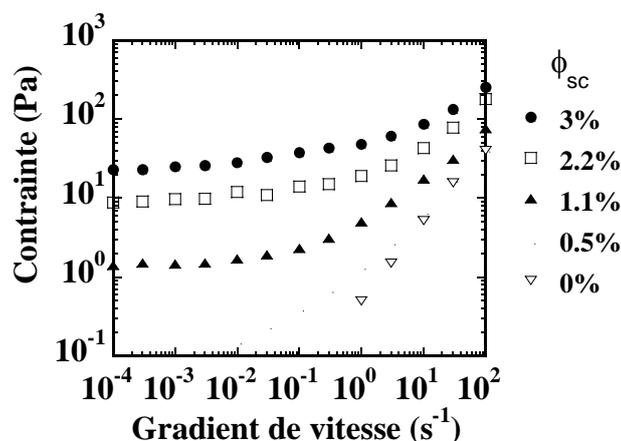
Méthodologie : L'influence du comportement rhéologique de la phase suspendante (polyol/silice colloïdale) sur les propriétés rhéométriques du système complet (polyol/silice colloïdale/carbonate de calcium) est examinée. Pour cela, les effets de la concentration en silice colloïdale et de la concentration en carbonate de calcium sur l'évolution des propriétés rhéologiques ont été mesurés.

Les mesures de rhéométrie en cisaillement simple ont été effectuées à l'aide de deux géométries différentes : une configuration de Couette et une configuration cône/plan.

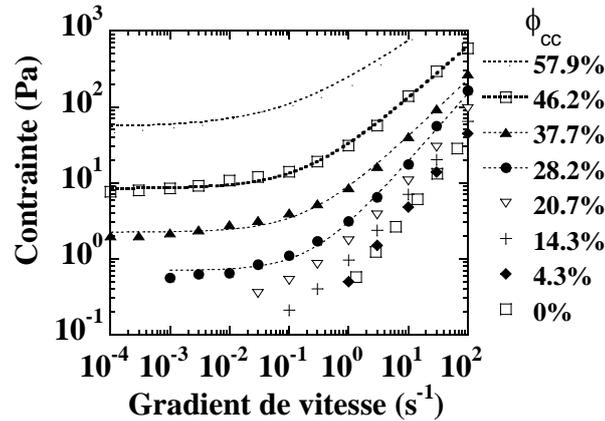
Les mesures des propriétés rhéométriques des suspensions sont très délicates. Il existe de nombreux phénomènes perturbateurs qui peuvent introduire des artefacts de mesure. L'utilisation de deux configurations de mesure et de procédures adaptées a permis de vérifier que les phénomènes observés sont effectivement des propriétés de volume, et non des phénomènes perturbateurs tels que des instabilités d'écoulement de type glissement ou fracturation. L'utilisation de la configuration Couette a permis, pour les faibles concentrations en particules, de réduire les erreurs de mesure sur des suspensions pouvant présenter une sédimentation au cours de la mesure. La caractérisation de la sédimentation des suspensions a été effectuée à l'aide du Turbiscan MA 2000.

Résultats

Rhéologie de la phase suspendante polyol/silice colloïdale : La courbe d'écoulement de la matrice polymère seule sans particule de CaCO_3 montre un comportement newtonien (Figure ci-dessous). Lorsque la concentration en silice ϕ_{sc} augmente, le comportement des dispersions diverge fortement du comportement newtonien de la matrice. A partir d'une concentration critique ϕ_{sc}^* qui peut être estimée de l'ordre de $\phi_{sc} = 0.5\%$, les courbes d'écoulement tendent vers un plateau de contrainte aux bas gradients de cisaillement, caractérisant l'apparition d'un seuil d'écoulement.

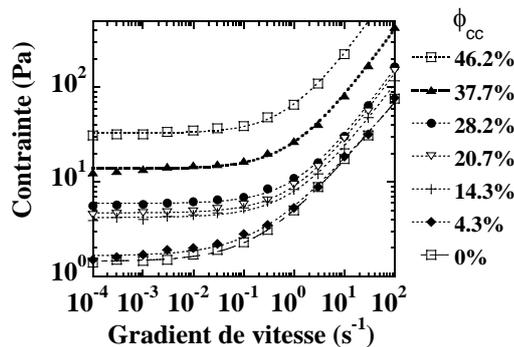


Rhéologie des suspensions de CaCO_3 dans une matrice de polyol : Les courbes d'écoulement des suspensions contenant diverses fractions volumiques de carbonate de calcium (ϕ_{cc}) dans la matrice polymère newtonienne sans silice ($\phi_{sc}=0$) sont représentées sur la figure ci-dessous



Le comportement des suspensions diverge fortement du comportement newtonien de la matrice polymère lorsque la concentration en carbonate augmente. A $\phi_{cc} = 4.3\%$ de carbonate de calcium, la suspension est encore newtonienne. A une concentration de $\phi_{cc} = 14.3\%$, le comportement est rhéofluidifiant. Pour $\phi_{cc} = 28\%$, les courbes tendent vers un plateau de contrainte marqué mettant en évidence l'existence d'un seuil d'écoulement et donc l'existence d'un réseau connecté de CaCO_3 . Ce seuil d'écoulement croît avec l'augmentation de carbonate de calcium. La concentration critique d'apparition d'un seuil d'écoulement ϕ_{cc}^* est proche de 20%.

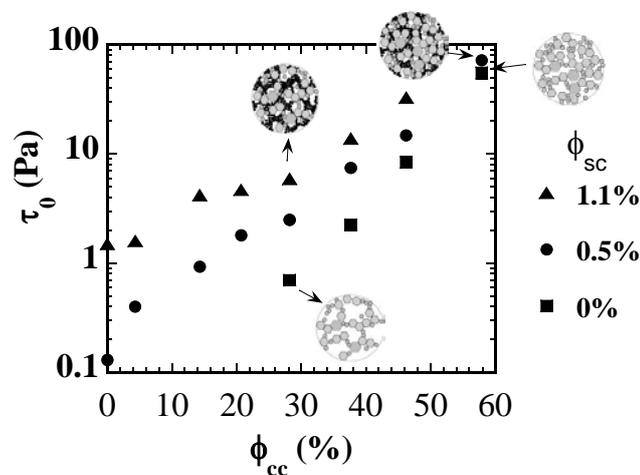
Rhéologie des suspensions de CaCO_3 dans une matrice de polyol gélifiée : Les courbes d'écoulement des mélanges contenant une concentration de silice colloïdale $\phi_{sc} = 1.1\%$ pour diverses concentrations de carbonate de calcium (ϕ_{cc}) sont représentées respectivement sur la figure ci-dessous.



Pour les courbes d'écoulement des suspensions contenant une concentration de silice colloïdale $\phi_{sc} = 1.1\%$ ($\phi_{sc} \gg \phi_{sc}^*$), un seuil d'écoulement est observé quelle que soit la concentration de carbonate de calcium ϕ_{cc} . Le comportement à seuil d'écoulement avec un écoulement suivant une loi rhéofluidifiante est conservé pour toutes les concentrations en CaCO_3 . Quelle que soit la concentration en CaCO_3 , aucune particule ne sédimente.

Seuil d'écoulement : Le modèle viscoplastique de Herschel-Buckley $\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n$ a été calé sur les points de mesure : τ représente la contrainte de cisaillement, τ_0 le seuil d'écoulement, K est la consistance, $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse et n l'indice de rhéofluidification. Ce calage permet d'identifier aisément la valeur du seuil d'écoulement.

La figure ci dessous donne la valeur du seuil d'écoulement τ_0 en fonction de la concentration en silice colloïdale ϕ_{sc} et carbonate de calcium ϕ_{cc} .



Conclusion

Toutes ces mesures amènent à donner un schéma explicatif de la structure formée par les suspensions de carbonate de calcium dans la matrice polymère gélifiée par la silice colloïdale. Au-delà d'une concentration critique en silice colloïdale ϕ_{sc}^* , une structure fractale est créée par le réseau de silice colloïdale. Pour de faibles concentrations en carbonate de calcium, les particules, faiblement agrégées, sont maintenues en suspension dans les mailles que forme le réseau fractal de silice. Aux alentours de ϕ_{cc}^* , les particules de carbonate de calcium agrégées sont suffisamment connectées entre elles pour former une structure tridimensionnelle conduisant à l'apparition d'un seuil d'écoulement. Cette structure cohabite avec celle générée par la silice colloïdale. Ces deux structures imbriquées l'une dans l'autre gouvernent les propriétés rhéologiques de