



COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE DES LIQUIDES ET SUSPENSIONS

Communication présentée au
Comité Technique de la Société Hydrotechnique de France
le 19 mars 1970

PAR M. JOLY *

Introduction

Dans son sens le plus général, la viscosité d'un milieu quelconque est une propriété physique impliquant une dépendance entre les contraintes et les vitesses de déformation [1].

On est en présence d'un milieu purement visqueux lorsqu'à température constante il existe une relation biunivoque entre le tenseur des contraintes et le tenseur des vitesses de déformation, et lorsque ces deux tenseurs s'annulent simultanément. La séparation des relations entre les composantes isotropes des tenseurs des contraintes et des vitesses de déformation de celles entre les déviateurs de ces tenseurs permet de distinguer une viscosité volumique d'une viscosité de cisaillement appelée parfois déviatorique. Lorsqu'on emploie le mot viscosité sans autre précision, il s'agit de la viscosité de cisaillement. C'est la seule que nous considérerons dans le présent exposé.

En général on n'a pas affaire à des systèmes purement visqueux. Les systèmes réels présentent souvent, en plus de la viscosité, de l'élasticité ou de la plasticité. C'est pourquoi on est amené à parler de viscosité apparente, le coefficient de viscosité apparente étant défini comme le rapport entre une contrainte et la vitesse de déformation correspondante. Pour l'analyse précise des phénomènes d'écoulement, il est préférable d'introduire des coefficients de viscosité différentielle définis comme le rapport entre un accroissement infiniment petit de contrainte et l'accroissement correspondant de la vitesse de déformation. Dans le cas particulier d'un coefficient de viscosité différentielle indépendant de la vitesse de déformation et du temps, à température et pression constantes, on dit que la vitesse

est newtonienne. Il est à remarquer qu'avec une telle définition, un corps peut présenter une viscosité newtonienne sans être pour cela purement visqueux. C'est ce qui se produit, par exemple dans l'écoulement d'un corps de Bingham, cas particulier d'un comportement plasto-visco-élastique caractérisé par une proportionnalité entre l'excès de contrainte σ par rapport au seuil de plasticité σ_0 et la vitesse de déformation correspondante. Dans ces conditions en effet, le coefficient de viscosité différentielle est constant.

Les divers comportements en écoulement des liquides et des suspensions peuvent être décrits macroscopiquement par la variation de leur viscosité apparente en fonction des vitesses de déformation et du temps. Nous nous proposons, dans ce qui va suivre, de donner rapidement les principales caractéristiques des plus fréquents d'entre eux. Mais le but essentiel du présent exposé est de rappeler certaines théories générales de la viscosité permettant de décrire à l'échelle moléculaire les processus qui sont à l'origine des différents comportements rhéologiques observés.

Principaux comportements rhéologiques macroscopiques des liquides et des suspensions

Les divers types de liquide et de viscosité.

On définit communément écoulement d'un corps toute déformation de ce corps qui ne se résorbe pas lorsque la contrainte est annulée [2]. Dans le cas des liquides purement visqueux, il n'y a aucun changement de forme après l'annulation des contraintes. Ceci résulte de la définition même du liquide purement visqueux car celle-ci implique que les contraintes deviennent instantanément isotropes ou

* Directeur de Recherches au C.N.R.S. (Service de biophysique, Institut Pasteur, Paris).

nulles dès que la forme est maintenue constante, et inversement [3]. Un tel liquide ne peut en effet rester en équilibre que lorsque l'état de contrainte imposé est de symétrie sphérique; s'il existe un déviateur des contraintes, aussi petit soit-il, il y a déformation indéfinie. Il est à noter que le maintien de la forme après annulation des contraintes n'est pas spécifique des systèmes purement visqueux. On l'observe également avec les systèmes viscoplastiques pour lesquels existe un seuil d'écoulement.

Dans les autres cas, par exemple pour les liquides visco-élastiques, il n'en est pas ainsi. La suppression de la contrainte est suivie d'une recouvrance partielle, c'est-à-dire d'une régression de la déformation correspondant aux contributions de l'élasticité instantanée et de l'élasticité retardée [4 à 15].

Pour un liquide purement visqueux, en régime d'écoulement laminaire, pour le cisaillement simple, l'équation rhéologique est de la forme $\sigma = f(\dot{\gamma})$, σ étant la contrainte de cisaillement (parallèle à la direction de l'écoulement) et $\dot{\gamma}$ la vitesse de cisaillement. Dans le cas simple de la viscosité newtonienne, cette relation se réduit à $\sigma = \eta\dot{\gamma}$ où le coefficient de viscosité η a une valeur qui ne dépend que de la nature du liquide et de la température. Pour les corps de Bingham, comme on l'a dit plus haut, c'est l'excès de la contrainte par rapport au seuil d'écoulement qui est proportionnel à la vitesse de cisaillement: $\sigma - \sigma_0 = \eta\dot{\gamma}$. Néanmoins, l'écoulement d'un tel liquide dans un tube cylindrique de longueur L et de rayon R , sous l'effet d'une différence de pression ΔP entre les extrémités du tube est différent de celui d'un liquide newtonien [16]. En effet, la distribution de vitesse n'est plus parabolique comme dans un écoulement de Poiseuille. On a affaire à un écoulement à noyau. Le rayon du noyau est égal à :

$$r_n = 2 \sigma_0 L / \Delta P$$

et l'écoulement ne se produit que pour :

$$\Delta P > 2 \sigma_0 L / R$$

Pour les liquides purement visqueux mais non newtoniens (appelés parfois liquides anormaux) le coefficient de viscosité est une fonction de la vitesse de cisaillement indépendante du temps. Mais certains liquides peuvent présenter une viscosité telle que leur coefficient de viscosité apparente soit non seulement fonction de $\dot{\gamma}$ mais aussi du temps t , c'est-à-dire de la durée d'application des contraintes, sans que pour cela ces liquides soient visco-élastiques ou visco-élasto-plastiques. Néanmoins on ne peut plus dire que ces liquides soient purement visqueux puisqu'il n'y a pas pour eux, à température constante, une relation biunivoque entre les contraintes et les vitesses de déformation. Pour de tels liquides, le temps t figure explicitement dans les équations de comportement. Ils entrent dans la catégorie des corps vieillissants, même s'ils n'évoluent pas au repos.

Pour les liquides visco-élastiques et pour les corps viscoplastiques ou visco-élasto-plastiques au-dessus du seuil de plasticité, la viscosité apparente est, dans le cas général, une fonction compliquée de l'ensemble des paramètres qui définissent le système en écoulement.

Pour les liquides ou suspensions non visco-élastiques mais de viscosité non newtonienne, le comportement rencontré le plus fréquemment est la rhéofluidification. Il correspond au cas où, après un repos prolongé du liquide, l'application d'une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma}$ maintenue constante pendant le temps t conduit au bout de ce temps t à une viscosité apparente d'autant plus petite que $\dot{\gamma}$ est plus grand. Dans le cas inverse, qui est beaucoup plus rare,

$\eta(\dot{\gamma}, t)$ est une fonction croissante de $\dot{\gamma}$; on dit alors qu'il y a rhéoépaississement. Lorsque la fonction η est indépendante de t , on dit que la rhéofluidification et le rhéoépaississement sont stables. Par contre si $\partial\eta/\partial t \neq 0$, selon que η décroît ou croît lorsque t augmente, la vitesse de cisaillement étant maintenue constante, on dit que la rhéofluidification est progressive ou régressive et le rhéoépaississement régressif ou progressif.

La thixotropie et l'antithixotropie correspondent au cas où, après un long repos du système, une vitesse de déformation étant imposée brusquement et maintenue constante, la viscosité apparente décroît ou croît lorsque la durée d'écoulement augmente. Ces comportements sont dits totaux ou partiels selon qu'après un repos assez long les corps considérés retrouvent leur état initial intégralement ou non.

L'effet Weissenberg.

Lors de l'écoulement des liquides visco-élastiques, et pour les liquides dénués d'élasticité lorsque les vitesses de cisaillement sont suffisamment élevées, il n'y a plus isotropie des pressions et il apparaît des différences dans les contraintes normales des liquides supposés incompressibles [17 à 32]. En effet, dans le cas du cisaillement simple entre des plans parallèles à x_2x_3 , la vitesse de cisaillement étant $\dot{\gamma}$, la distribution des pressions ne demeure isotrope ($p_{11} = p_{22} = p_{33}$) que tant que $\dot{\gamma}$ est suffisamment petit, ce qui correspond au régime décrit par les équations de Navier et Stokes (proportionnalité de $\dot{\gamma}$ et de la contrainte de cisaillement σ). Dans le cas général, il n'en est plus ainsi et, d'après les théorèmes de Coleman et Noll [23], on a $p_{11} = p_{33} - \sigma_{11}$ et $p_{22} = p_{33} - \sigma_{22}$, où σ_{11} et σ_{22} sont des contraintes normales provoquées par l'écoulement. Lorsque $\dot{\gamma}$ devient très petit, σ_{11} et σ_{22} deviennent proportionnels à σ^2 , mais on a alors σ_{11} et $\sigma_{22} \ll \sigma$, ce qui les rend dans ce cas difficilement observables.

Lorsque σ_{11} et σ_{22} ne sont plus négligeables, les conséquences principales de leur existence sont des mouvements du liquide perpendiculairement à la direction d'écoulement : l'effet Weissenberg [24], qui se manifeste surtout avec des solutions concentrées de hauts polymères, et l'effet de gonflement à la sortie de tubes [25 à 28]. L'étude quantitative de l'effet Weissenberg et la mesure des contraintes normales correspondantes ont été effectuées sur des liquides maintenus entre deux surfaces rigides, l'une fixe et l'autre animée d'un mouvement de rotation uniforme. Les dispositifs utilisés ont été principalement des systèmes de cylindres coaxiaux [29, 30], de plaques parallèles [17, 19, 31 à 38] ou d'ensembles cône et plaque [18, 32, 39 à 46].

Plusieurs théories phénoménologiques ont été proposées pour expliquer l'effet Weissenberg. Dans un premier type de théorie on considère des liquides purement visqueux, mais en postulant une relation contrainte de déformation-vitesse de déformation plus générale que celle de l'hydrodynamique classique, c'est-à-dire, en supposant un fluide visqueux mais non linéaire [47, 48]. Dans un second type de théorie, sans avoir à introduire la non-linéarité, on suppose qu'on a affaire à un liquide de Maxwell pour lequel on calcule les contraintes [49, 50] à partir d'une théorie de l'élasticité des liquides [51]. La théorie de l'effet Weissenberg a été reprise récemment [30] à partir d'hypothèses moins restrictives, en prenant comme schéma de comportement l'équation générale des liquides visco-élastiques non linéaires, dont les liquides visqueux non linéaires et les liquides de Maxwell sont des cas particuliers. L'accord avec l'expérience, dans le cas de l'écoulement entre deux cylindres coaxiaux animés d'un mouvement de rotation l'un par rapport à l'autre, est très satisfaisant.

Quelques théories moléculaires de la viscosité

La théorie d'Eyring et ses extensions.

L'application de la théorie des vitesses absolues de réaction [52] à l'étude de la viscosité des liquides a permis une interprétation moléculaire générale de la viscosité des liquides ordinaires.

Si on considère, dans le cas du cisaillement simple, le mouvement de deux couches parallèles jointives de molécules, distantes de λ_1 , se déplaçant l'une par rapport à l'autre avec une vitesse relative Δu sous l'effet de la contrainte de cisaillement σ , le coefficient de viscosité η est défini par :

$$\eta = \sigma \lambda_1 / \Delta u$$

L'hypothèse sur laquelle est basée cette théorie (que l'on désignera, pour simplifier, sous le nom de théorie de Eyring), est que le mouvement d'une couche de molécules par rapport à une couche voisine, se produit grâce au passage de chaque molécule d'une position d'équilibre initiale à une autre, distante de λ dans la direction de l'écoulement. Ce déplacement correspond, pour chaque molécule, au franchissement d'une barrière de potentiel selon un processus analogue à celui de l'autodiffusion dans le liquide au repos. Dans ce dernier cas, c'est-à-dire en absence de cisaillement, on peut considérer que la barrière de potentiel séparant deux positions d'équilibre voisines est symétrique et que, par suite, la fréquence de franchissement en est la même dans les deux sens. Cette fréquence de franchissement, pour une barrière de potentiel de hauteur ΔU , énergie d'activation du processus à 0 °K, est :

$$f = (kT/2 \pi m)^{1/2} v^{-1/3} e^{-\Delta U/kT}$$

où m est la masse d'une molécule, v le volume moléculaire dans le liquide considéré, k la constante de Boltzmann et T la température absolue.

Lors du cisaillement, la force agissant sur chaque molécule est σs , si s est l'aire occupée en moyenne par molécule dans la couche mobile. Lorsqu'au cours d'un saut d'amplitude λ dans le sens de l'écoulement une molécule atteint le sommet de la barrière de potentiel (après déplacement de $\lambda/2$) elle a acquis une énergie supplémentaire égale à $\sigma s \lambda / 2 \approx \sigma v / 2$. L'effet du cisaillement est donc de réduire la hauteur de la barrière de potentiel de $\sigma v / 2$ dans le sens de l'écoulement, et de l'accroître de la même quantité en sens contraire. Les fréquences de franchissement correspondantes sont donc :

$$f_1 = f e^{\sigma v / 2kT}$$

dans le sens de l'écoulement, et :

$$f_2 = f e^{-\sigma v / 2kT}$$

en sens inverse.

Puisque chaque saut correspond à un déplacement λ , on a :

$$\Delta u = (f_1 - f_2) \lambda = 2 \lambda f \sin h(\sigma v / 2 kT)$$

et par conséquent :

$$\eta = \frac{\sigma \lambda_1}{2 \lambda f} \sin h^{-1} \frac{\sigma v}{2 kT} \approx \frac{\sigma}{2 f} \sin h^{-1} \frac{\sigma v}{2 kT}$$

Dans le cas où $\sigma v \ll 2 kT$, cette relation se réduit à :

$$\eta \approx (kT / f v)$$

soit :

$$\eta \approx (2 \pi m kT)^{1/2} v^{-2/3} e^{\Delta U / kT}$$

On voit que η est indépendant de σ , de $\dot{\gamma}$ et de t ; on est donc en présence d'une viscosité newtonienne. C'est le cas général pour les liquides ordinaires soumis à des contraintes de cisaillement relativement faibles. La viscosité ne dépend alors que de la masse et du volume moléculaire, de la température et de ΔU qui n'est fonction que des énergies d'interaction entre une molécule et l'ensemble de ses voisines. Pour des cisaillements très intenses, on n'a plus $\sigma v \ll 2 kT$ et on ne peut plus remplacer $\sin h(\sigma v / 2 kT)$ par $\sigma v / 2 kT$; dans ces conditions η n'est plus indépendant de σ et on n'a plus affaire à un liquide de Newton.

Au lieu de l'expression précédente, il est souvent plus commode d'écrire :

$$\eta = (h / v) \exp(\Delta G^* / RT) = (h / v) \exp[(\Delta H^* - T \Delta S^*) / RT]$$

où h est la constante de Planck et ΔG^* l'énergie libre standard d'activation d'écoulement visqueux par mole. Il a été montré que pour de très nombreux liquides on a :

$$\Delta G^* \approx 0,41 \Delta E_{\text{vap}}$$

ΔE_{vap} étant l'énergie de vaporisation du liquide considéré. L'énergie libre de formation d'un trou dans le liquide permettant le déplacement d'une molécule est donc légèrement supérieure au tiers de l'énergie de vaporisation d'une molécule. D'autre part, puisque v varie peu avec la température et que l'entropie d'activation d'écoulement visqueux ΔS^* peut être aussi considérée comme indépendante de la température, η peut s'écrire sous la forme :

$$\eta = C \exp(\Delta E_{\text{vis}} / RT)$$

analogue à la relation empirique d'Arrhénius où ΔE_{vis} est l'énergie d'activation expérimentale d'écoulement visqueux.

En ce qui concerne les systèmes à comportement non newtonien dès les faibles vitesses de cisaillement, il a été proposé de les considérer comme constitués de r types d'unités d'écoulement (ou unité cinétique) possédant des temps de relaxation différents [53, 54]. Ceci conduit, pour la viscosité, à une expression de la forme :

$$\eta = \sum_{i=1}^r \frac{x_i \beta_i}{\alpha_i} \frac{\sin h^{-1} \beta_i \dot{\gamma}}{\beta_i \dot{\gamma}}$$

avec :

$$\alpha_i = \frac{\lambda_i s_i}{2 kT}$$

et :

$$\beta_i = \frac{\lambda_{1,i}}{2 \lambda_i f_i}$$

où x_i est la fraction d'aire occupée par le i ème type d'unité cinétique sur la surface de cisaillement, et f_i la constante de vitesse du passage d'une unité cinétique de type i par-dessus une barrière de potentiel;

$$f_i = (kT / h) \exp(-\Delta G_i^* / RT)$$

ΔG_i^* étant l'énergie libre standard d'activation d'écoulement visqueux des unités d'écoulement de type i . Les autres grandeurs sont celles définies plus haut affectées de l'indice i ; en particulier s_i est l'aire de section droite d'une unité d'écoulement de type i .

Pour des solutions ou des suspensions [55, 56], on peut se limiter à un petit nombre d'unités cinétiques. En particulier, on peut considérer deux types seulement d'unités d'écoulement I et II : les unités du solvant à comportement newtonien, et les particules à comportement non newtonien. Il vient alors :

$$\eta = a + b (\sin h^{-1} \beta_{II} \dot{\gamma} / \beta_{II} \dot{\gamma})$$

avec :

$$a = (x_I h \lambda_{II} / \lambda_I^2 s_I) \exp (\Delta G_I^* / RT)$$

$$b = (x_{II} h \lambda_{III} / \lambda_{II}^2 s_{II}) \exp (\Delta G_{II}^* / RT)$$

$$\beta_{II} = (\lambda_{III} / 2 \lambda_{II}) (h / kT) \exp (\Delta G_{II}^* / RT)$$

λ_{II} et λ_{III} étant les distances entre les plans d'unités cinétiques de type I et II, λ_I et λ_{II} la distance des positions d'équilibre voisines des unités d'écoulement de type I et II.

Un tel modèle à deux types d'unités a permis, par exemple, de rendre compte des résultats expérimentaux obtenus avec un latex synthétique de butadiène-styrène dans le domaine de cisaillement moyen, tandis que pour les faibles vitesses de cisaillement, il a été nécessaire de considérer trois types d'unités; une pour l'eau et deux, à temps de relaxation différents, pour les particules de latex [57, 58].

Ce genre de représentation a été utilisé pour décrire la thixotropie [59], et d'une façon plus générale les processus d'écoulement impliquant une transition hors des conditions d'équilibre [60]. Dans le cas de la thixotropie, on envisage un processus réversible isotherme dans lequel des liaisons sont brisées sous l'effet du cisaillement, la durée de vie moyenne des liaisons brisées étant plus longue que le temps nécessaire pour un changement de place d'une unité d'écoulement entre deux positions d'équilibre de même type. Le nombre de liaisons brisées et leur durée de vie moyenne dépendent de la vitesse de cisaillement et du temps. S'il y a n types de liaison, (le mot liaison étant pris dans le sens large de toute force tendant à maintenir des particules ensemble), dont m ne correspondent pas à des comportements newtoniens, la relation contrainte-vitesse de cisaillement est donnée par :

$$\sigma = \sum_{i=1}^m \frac{1}{b_i} \operatorname{arc} \sin h \frac{\dot{\gamma}}{a_i} + \sum_{i=m+1}^n \eta_i \dot{\gamma}$$

où les a_i et b_i sont des grandeurs ne dépendant que de la structure et des énergies d'interaction du système en écoulement.

Une transition très souvent considérée dans les écoulements est la transition enchevêtrement-désenchevêtrement. Pour tenir compte des conditions de non-équilibre, il est nécessaire d'associer à la théorie de Ree-Eyring [54] celle de Kubat [61, 62] sur la non-indépendance des processus élémentaires de transition résultant de leur couplage énergétique.

Par une utilisation récente du schéma d'écoulement de Eyring, dans laquelle on fait intervenir les contraintes normales dans le calcul de l'énergie d'activation correspondant à la création des interstices moléculaires dans le liquide [22, 63], il a été possible de calculer la somme $\sigma_{11} + \sigma_{22}$ des contraintes normales en fonction de σ , soit :

$$\sigma_{11} + \sigma_{22} = (2 RT / \Delta V^*) \ln \cos h (\sigma \Delta V^* / RT)$$

où ΔV^* est le volume d'activation d'écoulement visqueux. Il est à noter que $\xi = \Delta V^* / RT$ est le coefficient de variation de la viscosité avec la pression :

$$\eta(p) = \eta_{p=0} \exp (\xi p)$$

On retrouve, pour σ suffisamment petit :

$$\sigma_{11} + \sigma_{22} \approx 2 \xi \sigma^2$$

comme prévu par Coleman et Noll [22, 23].

La théorie de Holzmüller.

L'aspect statistique et cinétique de la théorie de Eyring a été développé par Weyman [64], en particulier dans le cas des solutions, en prenant comme unité cinétique l'ensemble formé par une molécule de la substance dissoute et les molécules du solvant qui lui sont associées.

Un autre aspect de la théorie, où l'accent est mis sur le rôle des ondes thermiques dans le processus de changement de place des molécules proposé par Eyring, a été analysé par Holzmüller [65, 66]. Pour des ondes thermiques de fréquence ν et de longueur d'onde Λ , lorsque les barrières de potentiel ont toutes la même hauteur ΔU , il vient, si :

$$\sigma \lambda_1^2 \Lambda / 2 \pi \ll kT$$

$$\eta = 3 \pi kT \exp (\Lambda \Delta U / 2 \pi \lambda_1 kT) / \nu \Lambda \lambda_1^2$$

λ_1 ayant la même signification que précédemment.

Dans le cas des hauts polymères, en introduisant une distribution de barrières de potentiel de hauteurs différentes ΔU_i , on est conduit à une expression de la viscosité de la forme :

$$\eta = 3 \pi kT / \lambda_1^2 \nu \Lambda \sum_i z_i \exp (-\Lambda \Delta U_i / 2 \pi \lambda_1 kT)$$

où z_i est le taux de barrières de potentiel de hauteur ΔU_i franchies. ($0 < z_i < 1$, avec $\sum z_i = 1$).

Lorsque le déplacement d'une macromolécule implique m déplacements élémentaires correspondant à des barrières de même hauteur ΔU et que le nombre de molécules en interaction lors du déplacement est de $2n$, la viscosité peut alors s'écrire [67] sous la forme :

$$\eta = \frac{(kT)^n (n-1)! \exp (m \Delta U / kT)}{2 z \nu \lambda^2 m^{n+1} \Delta U^{n+1}}$$

où z est le taux de molécules en mouvement et λ , comme précédemment, le parcours moyen relatif à un déplacement élémentaire.

La théorie de Mack.

Dans un type de théorie assez proche des précédents, l'écoulement des liquides non newtoniens a été considéré comme une manifestation d'une transition ordre-désordre [68, 69]. L'écoulement non newtonien est associé à un changement de structure interne du liquide. Dans cette hypothèse, on suppose qu'au repos le système est constitué de N sites occupés par les molécules ou les unités cinétiques, ces sites étant répartis en qN sites désordonnés et $(1-q)N$ sites ordonnés. Les forces d'interaction entre les particules sont beaucoup plus grandes dans l'état ordonné que dans l'état désordonné. Dans l'état ordonné, les molécules oscillent autour de positions d'équilibre localisées alors que dans l'état désordonné elles peuvent passer d'un site à un autre facilement, les barrières de potentiel étant basses dans cet état. Dans l'état ordonné, il y a plusieurs niveaux plus ou moins élevés d'énergie potentielle, si bien que, lorsque le système est soumis à des contraintes mécaniques, certaines particules n'ont à franchir qu'une faible barrière de potentiel pour passer de l'état ordonné à l'état désordonné. Sous l'effet des impulsions des particules dans l'état désordonné, les particules dans l'état ordonné pour

lesquelles les barrières de potentiel sont élevées peuvent elles aussi changer de place.

On peut dire schématiquement que la rhéofluidification correspond au passage des particules de l'état d'ordre à l'état de désordre, c'est-à-dire, de positions de basse énergie potentielle à des positions d'énergie potentielle plus élevée. Dans le cas du rhéoépaississement, c'est le processus inverse qui se produit. Il y a enrichissement en particules dans l'état d'ordre par passage de positions d'énergie potentielle élevée à des positions d'énergie potentielle plus basse.

L'association de cette théorie de transition ordre-désordre avec celle des vitesses absolues de réaction permet d'obtenir une représentation des comportements rhéologiques en bon accord avec les faits expérimentaux.

La théorie de Mooney.

Pour les systèmes viscoélastiques du type liquide de Maxwell, il a été envisagé [70] que les réarrangements moléculaires permettant l'écoulement sous l'action du cisaillement ne peuvent se produire que dans des régions de faible densité du liquide, donc au voisinage de trous. Par suite, les mouvements de cisaillement locaux doivent se produire dans le temps requis pour qu'une onde sonore parcoure le diamètre de la région de faible densité. En effet le gradient de pression associé à la région de faible densité provoque un mouvement accéléré des molécules vers le centre de cette région, et un tel mouvement constitue une onde sonore.

Lorsque l'expansion locale dans une région quelconque du liquide excède une valeur critique, la structure dans cette région perd sa rigidité, et il se produit des réarrangements moléculaires tels que les contraintes aux frontières de la région deviennent nulles. Lorsque l'expansion locale revient à sa valeur normale, la rigidité réapparaît dans la nouvelle structure et la contrainte locale se rétablit à la valeur imposée par la contrainte de cisaillement externe.

Dans cette théorie, les déplacements locaux sont proportionnels à la contrainte et se produisent à une fréquence indépendante de la contrainte tandis que, dans la théorie de Eyring, les déplacements locaux sont de grandeur uniforme et se produisent à une fréquence proportionnelle à la contrainte de cisaillement.

Comme dans la théorie d'Holz Müller, l'apparition et la propagation des zones d'expansion critique dépendent des vibrations thermiques moléculaires dont la fréquence est plus grande que celle des vibrations acoustiques dans le liquide.

Cette théorie de Mooney conduit à l'expression suivante pour la viscosité :

$$\eta = \frac{(1 - 2\rho)(7 - 5\rho)\lambda_1}{4,018(1 - \rho^2)\beta v \Lambda} \exp\left(\frac{\pi\delta v^2 \Lambda^2 \lambda_1^3 v_c^2}{4,096 kT}\right)$$

où :

- ρ : rapport de Poisson du liquide pour des cycles de contrainte de fréquence élevée;
- β : compressibilité adiabatique;
- δ : densité du liquide;
- v_c : valeur critique du volume d'expansion pour laquelle les réarrangements moléculaires deviennent possibles.

Comme précédemment, λ₁ est la distance entre deux plans parallèles adjacents de centres moléculaires, v et Λ la fréquence et la longueur d'onde des ondes thermiques.

La théorie de Goodeve et de Gillespie.

Pour expliquer les comportements non newtoniens, Goodeve [71] suppose qu'il y a simplement additivité entre des effets purement hydrodynamiques de type newtonien et des effets dus à des interactions entre les particules. La contrainte de cisaillement σ s'écrit alors :

$$\sigma = \eta_n \dot{\gamma} + \theta$$

où η_n décrit les effets newtoniens et θ les effets d'interaction entre particules.

Pour exprimer θ, on admet que, sous l'effet du cisaillement, les liaisons entre particules sont étirées, brisées puis reformées, et que, pendant ce processus, une impulsion est transmise d'une couche de particules en mouvement à une couche adjacente plus lente. Le comportement non newtonien serait la conséquence de l'effet de cisaillement sur le nombre et la durée de vie moyenne des liaisons et éventuellement sur les changements de taille des particules en interaction. θ représente le moment transféré, par seconde et par unité de surface, d'une couche d'unités cinétiques à la couche voisine par suite des interactions entre particules. Pour calculer θ, on suppose que la force correspondant à chaque liaison suit la loi de Hooke, et que la liaison se rompt quand son extension atteint une valeur critique.

Dans le cas des systèmes pseudo-plastiques [72], c'est-à-dire lorsque la courbe γ̇(σ) présente une asymptote coupant l'axe des σ à distance finie, on obtient pour θ, l'expression suivante :

$$\theta = \frac{E\chi_c^2 n_l N^2 a_c (8 \pi D w + 10,7 a_c^2 \dot{\gamma}) \dot{\gamma}}{4 (\zeta_0 \chi_c \bar{\lambda}_1^{-1} + \dot{\gamma})^2}$$

où :

- E : le module d'élasticité des liaisons;
- χ_c : longueur critique de rupture des liaisons;
- N : le nombre de particules par cm³;
- n_l : le nombre de liaisons entre deux particules au contact;
- D : le coefficient de diffusion relative de deux particules
- a_c : le rayon effectif de contact;
- w : un facteur dépendant des forces d'interaction;
- ζ₀ : la constante de vitesse des ruptures thermiques;
- λ̄₁ : la valeur moyenne de la distance entre deux files voisines de particules parallèles à la direction d'écoulement.

Pour les valeurs élevées de la vitesse de cisaillement, la viscosité apparente est donnée par :



$$\eta = \eta_n + \frac{\sigma_0}{2 \zeta_0 \chi_c \bar{\lambda}_1^{-1} + \dot{\gamma}}$$

où σ₀ est le seuil d'écoulement plastique :

$$(\sigma_0 = 2,7 N^2 n_l E a_c^3 \chi_c^2)$$

Dans le cas des solutions concentrées de polymères [73, 74] assimilées à des systèmes de ressorts flexibles s'enchevêtrant et se désenchevêtrant, un raisonnement analogue conduit à :

$$\eta - \eta_n = g E \lambda_1^2 \tau / 2$$

où :

- g : nombre d'éléments extensibles par cm³;
- E : leur module d'élasticité;

- λ_1 : la distance entre leurs centres mesurée perpendiculairement au plan de cisaillement;
- τ : un temps de relaxation tel que $1/\tau$ soit la probabilité de rupture d'un élément extensible pendant l'unité de temps.

Si τ_0 est le temps de relaxation caractéristique de la rupture thermique :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{\lambda_1 |\dot{\gamma}|}{\chi_c}$$

où χ_c est l'extension critique de rupture par le cisaillement seul. L'énergie d'activation d'écoulement d'un tel système est égale à $E\chi_c^2/2$. Si l_0 est la distance moyenne entre extrémités de chaînes extensibles, on peut démontrer que :

$$\lambda_1 = 4 l_0 / \pi^2$$

et :

$$E = \pi^3 kT / 2 l_0^2$$

Cette théorie a été développée pour étudier les systèmes colloïdaux ou macromoléculaires rhéopaississants [75] et rhéofluidifiants [76]. En écrivant la viscosité sous la forme :

$$\eta = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \frac{1 + (y_\infty/y_0) \zeta \tau |\dot{\gamma}|}{(1 + \zeta \tau |\dot{\gamma}|)^2}$$

où :

- η_0 : viscosité à vitesse de cisaillement nulle;
- η_∞ : viscosité à vitesse de cisaillement infinie;
- ζ : constante de vitesse de rupture des liaisons provoquée par le cisaillement à $\dot{\gamma}$ unité;
- y_0 : nombre de liaisons par cm^3 à cisaillement nul;
- y_∞ : le nombre de liaisons par cm^3 à $\dot{\gamma}$ infini;

on constate que le comportement rhéologique en fonction de $\dot{\gamma}$ dépend essentiellement de la valeur de y_∞/y_0 . La variation du nombre de liaisons par cm^3 en fonction de la vitesse de cisaillement est donnée par :

$$\frac{y}{y_0} = \frac{1 + \eta_D (kT)^{-1} \mathcal{F}(a) |\dot{\gamma}|}{(1 + \zeta \tau |\dot{\gamma}|)}$$

où :

- η_D : viscosité qui contrôle la vitesse de diffusion des particules (viscosité du solvant ou du liquide dispersant);
- \bar{a} : le rayon moyen des particules;
- $\mathcal{F}(\bar{a})$: une fonction qui se réduit à $4 \bar{a}^3$ pour des particules toutes identiques de rayon a . Il en résulte que :

$$\frac{y_\infty}{y_0} = \frac{\eta_D \mathcal{F}(\bar{a})}{kT \zeta \tau}$$

Remarques diverses.

Nous ne parlerons pas ici des divers calculs qui ont été proposés pour la viscosité des solutions et des suspensions diluées. Il suffit de se reporter aux expressions classiques de la viscosité intrinsèque et du coefficient d'interaction de Huggins qui ont été données pour un très grand nombre de types de molécules, de macromolécules et de particules rigides ou déformables [77 à 124].

Rappelons seulement quelques résultats concernant le rapport entre l'énergie stockée et l'énergie dissipée dans le cas de solutions macromoléculaires viscoélastiques, ainsi

que la répartition de l'énergie dissipée entre les phases d'une émulsion en écoulement. Pour une solution macromoléculaire de viscosité η et de complaisance J , le rapport Δ de l'énergie stockée à l'énergie dissipée par seconde est égal à $\eta J/2$. Dans les solutions diluées, l'énergie stockée par cm^3 , $J\sigma^2/2$, est très faible [125]. Pour des particules assimilables à des bâtonnets rigides [100] on a :

$$\Delta = 3 M \eta [\eta]^2 c / 40 RT$$

et pour des pelotes [105, 113],

$$\Delta = M \eta [\eta]^2 c / 5 RT$$

- M : masse moléculaire;
- R : la constante des gaz;
- c : la concentration;
- $[\eta]$: la viscosité intrinsèque de la substance dissoute.

Pour les solutions macromoléculaires concentrées, l'énergie stockée peut devenir importante, et la complaisance ne dépend plus de la viscosité intrinsèque :

$$J = 2 M / 5 c RT$$

Dans une émulsion d'un liquide de viscosité η_1 , dans un liquide de viscosité η_0 , la concentration volumique des gouttelettes étant c , le rapport de la puissance dissipée par unité de volume dans les gouttes à celle dissipée dans une unité de volume du milieu dispersant est égal à :

$$\Delta' = \frac{3 \pi c \eta_0 \eta_1}{2 (\eta_0 + \eta_1)^2}$$

Le rapport de la puissance dissipée dans les gouttelettes à l'accroissement de dissipation d'énergie dans l'émulsion par rapport au milieu dispersant seul est égal à :

$$\Delta'' = \frac{3 \pi \eta_0 \eta_1}{(\eta_0 + \eta_1) (5 \eta_1 + 2 \eta_0)}$$

sous réserve que c soit très petit et que $\dot{\gamma}$ soit suffisamment faible pour qu'il n'y ait pas de déformation appréciable des gouttelettes au cours du cisaillement [126].

Pour terminer, nous donnerons quelques indications sur les effets électrovisqueux [127]. Ces effets consistent en l'augmentation de la viscosité d'une solution ou d'une suspension lorsque les particules dispersées acquièrent des charges électriques.

On peut distinguer trois sortes d'effets électrovisqueux. Pour un système au repos, le centre de gravité de la couche diffuse d'ions qui entoure chaque particule chargée coïncide avec le centre de gravité des charges de la particule. Lors d'un écoulement laminaire, il y a déformation de la couche double et déplacement de celle-ci par rapport à la particule, d'où une dissipation d'énergie supplémentaire : c'est le premier effet électrovisqueux [128 à 130]. En outre, lorsque les concentrations ne sont plus très petites, apparaissent des interactions entre les couches doubles et entre les particules [131, 132]. En particulier, lors de l'écoulement des suspensions concentrées, les perturbations dans les directions perpendiculaires à celle de l'écoulement sont accrues du fait de l'épaisseur de la couche double, d'où une augmentation de la viscosité par rapport à celle d'un système qui ne différerait de l'actuel que par l'absence de charge : c'est le second effet électrovisqueux [133]. Enfin, dans le cas des polyélectrolytes macromoléculaires, les effets de charge entraînent en outre des changements de forme et de solvation qui influent évidemment aussi sur la viscosité des solutions correspondantes [134 à 136].

Bibliographie

- [1] Annales de l'Institut technique du Bâtiment et des Travaux Publics, 27, n° 252, suppl., 1767 (1968).
- [2] PERSOZ (B.). — Introduction à l'étude de la rhéologie. *Dunod*, Paris, 1960, p. 10.
- [3] LODGE (A. S.). — Elastic Liquids. *Academic Press*, London (1964), p. 71.
- [4] FERRY (J. D.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1330 (1942).
- [5] CARVER (E. K.) et VAN WAZER. — *J. Phys. Chem.*, 51, 751 (1947).
- [6] JENSEN (C. E.) et KOEFOED (J.). — *J. Colloid Sci.*, 9, 460 (1954).
- [7] WEBER (N.) et BAUER (W. H.). — *J. Phys. Chem.*, 60, 270 (1956).
- [8] WATKINS (J. M.). — *J. Appl. Phys.*, 27, 419 (1956).
- [9] TRAPEZNIKOV (A. A.) et SHALOPALKINA (T. C.). — *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*, 111, 380 (1956).
- [10] SCOTT-BLAIR (G. W.) et BURNETT (J.). — *Lab. Practice*, 6, 570 (1957).
- [11] PHILIPPOFF (W.), GASKIUS (F. H.) et BRODNYAN (J. C.). — *J. Appl. Phys.*, 28, 1118 (1957).
- [12] BOYD (R. H.). — *J. Appl. Phys.*, 29, 953 (1958).
- [13] POLLETT (W. F. O.). — *Rheol. Acta*, 1, 257 (1958).
- [14] TRAPENZNIKOV (A. A.) et ASSONOVA (T.). — *Colloid J.*, 20, 376 (1958).
- [15] BENBOW (J. J.) et HOWELLS (E. R.). — *Polymer*, 2, 429 (1962).
- [16] BOMBLED (J. P.). — *Cahiers Groupe Français Rhéologie*, 1, 35 (1966).
- [17] PADDEN (F. J.) et DE WITT (T. W.). — *J. Appl. Phys.*, 25, 1086 (1954).
- [18] MARKOVITZ (H.). — *Proc. 4th Int. Cong. Rheology*, 1, 189 (1963).
- [19] MARKOVITZ (H.) et COLEMAN (B. D.). — *Adv. appl. Mech.*, 8, 69 (1964).
- [20] COLEMAN (B. D.) et MARKOVITZ (H.). — *J. Appl. Phys.*, 35, 1 (1964).
- [21] MARKOVITZ (H.). — *J. Polymer Sci.*, B, 3, 3 (1965).
- [22] SMITH (F. W.). — *Cahiers Groupe Français Rhéologie*, 1, 341 (1968).
- [23] COLEMAN (B. D.) et NOLL (W.). — *Phys. Fluids*, 5, 840 (1962).
- [24] WEISSENBERG (K.). — *Nature*, 159, 310 (1947).
- [25] MERRINGTON (A. C.). — *Nature*, 152, 663 (1943).
- [26] SPENCER (R. S.) et DILLON (R. E.). — *J. Colloid Sci.*, 3, 163 (1948).
- [27] KLARE (H.) et GRÖBE (A.). — *Faserforsch. u. Textiltechnik*, 6, 97 (1955).
- [28] LODGE (A. S.). — *Chem. and Ind. (Rev.)*, 80, 1261 (1961).
- [29] GARNER (F. H.) et NISSAN (A. H.). — *Nature*, 158, 634 (1946).
- [30] BISMUTH (W.) et CHEZEAUX (M.). — *Cahiers Groupe Français Rhéologie*, 1, 315 (1968).
- [31] WOOD (G. F.), NISSAN (A. H.) et GARNER (F. H.). — *J. Inst. Petroleum*, 33, 71 (1947).
- [32] GARNER (F. H.), NISSAN (A. H.) et WOOD (G. F.). — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 243, 37 (1950).
- [33] GREENSMITH (H. W.) et RIVLIN (R. S.). — *Nature*, 168, 664 (1951).
- [34] GREENSMITH (H. W.) et RIVLIN (R. S.). — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 245, 399 (1953).
- [35] MARKOWITZ (H.). — *Trans. Soc. Rheol.*, 1, 37 (1957).
- [36] KOTAKA (T.), KURATA (M.) et TAMURA (M.). — *J. Appl. Phys.*, 30, 1705 (1959).
- [37] TAMURA (M.), KURATA (M.) et KOTAKA (T.). — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32, 471 (1959).
- [38] MARKOWITZ (H.) et BROWN (D. R.). — *Trans. Soc. Rheol.*, 7, 137 (1963).
- [39] FREEMAN (S. M.) et WEISSENBERG (K.). — *Nature*, 161, 324 (1948).
- [40] POLLETT (W. F. O.) et CROSS (A. H.). — *J. Sci. Instr.*, 27, 209 (1950).
- [41] ROBERTS (J. E.). — *Proc. 2nd Int. Cong. Rheol. Academic Press*, New York (1953), p. 91.
- [42] BRODNYAN (J. C.), GASKINS (F. H.) et PHILIPPOFF (W.). — *Trans. Soc. Rheol.*, 1, 109 (1957).
- [43] MARKOWITZ (H.) et WILLIAMSON (R. B.). — *Trans. Soc. Rheol.*, 1, 25 (1957).
- [44] JOBLING (A.) et ROBERTS (J. E.). — *J. Polymer Sci.*, 36, 421, 433 (1959).
- [45] LODGE (A. S.). — *J. Sci. Instr.*, 37, 401 (1960).
- [46] ADAMS (N.) et LODGE (A. S.). — *Phil. Trans. Roy. Soc.*, A, 256, 149 (1964).
- [47] RIVLIN (R. S.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 193, 260 (1948); 200, 168 (1950).
- [48] RIVLIN (R. S.). — *Trans. Faraday Soc.*, 45, 739 (1949).
- [49] MOONEY (M.). — *J. Colloid Sci.*, 6, 96 (1951).
- [50] MOONEY (M.). — *J. Appl. Phys.*, 24, 675 (1953).
- [51] MOONEY (M.). — *J. Appl. Phys.*, 11, 582 (1940).
- [52] GLASSTONE (S.), LAIDLER (K.) et EYRING (H.). — The theory of rate process. *Mc Graw-Hill*, New York (1941).
- [53] POWELL (R. E.) et EYRING (H.). — *Nature*, 154, 427 (1944).
- [54] REE (T.) et EYRING (H.). — *J. Appl. Phys.*, 26, 793, 800 (1955).
- [55] MARON (S. H.) et PIERCE (P. E.). — *J. Colloid Sci.*, 11, 80 (1956).
- [56] MARON (S. H.) et SISCO (A. W.). — *J. Colloid Sci.*, 12, 99 (1957).
- [57] MARON (S. H.) et FOX (S. M.). — *J. Colloid Sci.*, 10, 482 (1955).
- [58] MARON (S. H.) et BELNER (S. J.). — *J. Colloid Sci.*, 10, 523 (1955).
- [59] DAHLGREN (S. E.). — *J. Colloid Sci.*, 13, 151 (1958).
- [60] DAHLGREN (S. E.). — *Kolloid Z.*, 163, 138 (1959).
- [61] KUBAT (J.). — *Kolloid Z.*, 134, 197 (1953).
- [62] KUBAT (J.). — *Ark. Fysik*, 11, 189 (1956).
- [63] SMITH (F. W.). — *Can. J. Physics*, 42, 304 (1964).
- [64] WEYMANN (H.). — *Kolloid Z.*, 138, 41 (1954).
- [65] HOLZMÜLLER (W.). — *Z. f. physic. Chem.*, 202, 440 (1954); 203, 163 (1954).
- [66] HOLZMÜLLER (W.). — *Kolloid Z.*, 155, 110 (1957).
- [67] HOLZMÜLLER (W.). — *Kolloid Z. Z. f. Polymers*, 203, 7 (1965).
- [68] MACK (C.). — *J. Appl. Phys.*, 19, 1082 (1948).
- [69] MACK (C.). — *J. Polymer Sci.*, 13, 279 (1954).
- [70] MOONEY (M.). — *Trans. Soc. Rheology*, 1, 63 (1957).
- [71] GOODEVE (C. F.). — *Trans. Faraday Soc.*, 35, 342 (1939).
- [72] GILLESPIE (T.). — *J. Colloid Sci.*, 15, 219 (1960).
- [73] GILLESPIE (T.). — *J. Polymer Sci.*, 46, 383 (1960).
- [74] GILLESPIE (T.). — *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 133 (1966).
- [75] GILLESPIE (T.). — *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 554 (1966).
- [76] GILLESPIE (T.). — *J. Colloid Interface Sci.*, 22, 563 (1966).
- [77] EINSTEIN (A.). — *Ann. Physik.*, 19, 289 (1906); 31, 591 (1911).
- [78] JEFFERY (G. B.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 102, 161 (1922).
- [79] TAYLOR (G.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 138, 41 (1932); 146, 501 (1934).
- [80] GUTH (E.). — *Kolloid Z.*, 74, 147 (1936).
- [81] GUTH (E.) et SIMHA (R.). — *Kolloid Z.*, 74, 266 (1936).
- [82] PETERLIN (A.). — *Z. Physik.*, 111, 232 (1938).
- [83] HUGGINS (M. L.). — *J. Phys. Chem.*, 43, 439 (1939); 46, 151 (1942).
- [84] SIMHA (R.). — *J. Phys. Chem.*, 44, 25 (1940).
- [85] HUGGINS (M. L.). — *J. Amer. Chem. Soc.*, 64, 1712 (1942).
- [86] KUHN (W.) et KUHN (H.). — *Helv. Chim. Acta*, 28, 97, 1583 (1945).
- [87] DEBYE (P.). — *J. Chem. Phys.*, 14, 636 (1946).
- [88] FRÖHLICH (H.) et SACK (R.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 185, 415 (1946).

- [89] KRAMERS (H. A.). — *J. Chem. Phys.*, 14, 415 (1946).
- [90] BRINKMAN (H. C.). — *Physica*, 13, 447 (1947).
- [91] DEBYE (R.) et BUECHE (A. M.). — *J. Chem. Phys.*, 16, 573 (1948).
- [92] KIRKWOOD (J. G.) et RISEMAN (J.). — *J. Chem. Phys.*, 16, 565 (1948).
- [93] FLORY (P. J.). — *J. Chem. Phys.*, 17, 303 (1949).
- [94] KIRKWOOD (J. G.). — *Rec. Trav. Chim.*, 68, 449 (1949).
- [95] RISEMAN (J.) et KIRKWOOD (J. G.). — *J. Chem. Phys.*, 17, 442 (1949).
- [96] SIMHA (R.). — *J. Research Nat. Bureau Standards*, 42, 409 (1949).
- [97] ZIMM (B. H.) et STOCKMAYER (W. H.). — *J. Chem. Phys.*, 17, 1301 (1949).
- [98] PETERLIN (A.). — *J. Polymer Sci.*, 5, 473 (1950).
- [99] CERF (R.). — *J. Chim. Phys.*, 48, 59 (1951); 66, 479 (1969).
- [100] KIRKWOOD (J. G.) et AUER (P. L.). — *J. Chem. Phys.*, 19, 281 (1951).
- [101] TREVELYAN (B. J.) et MASON (S. G.). — *J. Colloid Sci.*, 6, 354 (1951).
- [102] CERF (R.). — *C. R. Acad. Sci.*, 234, 1549 (1952).
- [103] SIMHA (R.). — *J. Appl. Phys.*, 23, 1020 (1952).
- [104] OLDROYD (J. C.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 218, 122 (1953); 232, 567 (1955).
- [105] ROUSE (P. E.). — *J. Chem. Phys.*, 21, 1272 (1953).
- [106] BUECHE (F.). — *J. Chem. Phys.*, 22, 603 (1954).
- [107] KIRKWOOD (J. G.). — *J. Polymer Sci.*, 12, 1 (1954).
- [108] KIRKWOOD (J. G.), ZWANZIG (R. W.) et PLOCK (R. J.). — *J. Chem. Phys.*, 23, 213 (1955).
- [109] SCHERAGA (H. A.). — *J. Chem. Phys.*, 23, 1526 (1955).
- [110] STOCKMAYER (N. H.) et ALBRECHT (A. C.). — *J. Polymer Sci.*, 15, 595 (1955).
- [111] MASON (S. G.) et MANLEY (R. S. J.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 238, 117 (1956).
- [112] PETERLIN (A.) et COPIC (M.). — *J. Appl. Phys.*, 27, 434 (1956).
- [113] ZIMM (B. H.). — *J. Chem. Phys.*, 24, 269 (1956).
- [114] BARTOK (W.) et MASON (S. G.). — *J. Colloid Sci.*, 12, 243 (1957); 14, 13 (1959).
- [115] NAWAB (M. A.) et MASON (S. G.). — *J. Phys. Chem.*, 62, 1248 (1958).
- [116] NAWAB (M. A.) et MASON (S. G.). — *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1712 (1958).
- [117] SADRON (C.) et REMPP (P.). — *J. Polymer Sci.*, 29, 127 (1958).
- [118] YAMAKAWA (H.) et KURATA (M.). — *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 78 (1958).
- [119] KURATA (K.), YAMAKAWA (H.) et UTIYAMA (H.). — *Makromol. Chem.*, 34, 139 (1959).
- [120] GORING (D. A. I.) et REZANOWICH (A.). — *J. Colloid Sci.*, 15, 472 (1960).
- [121] PETERLIN (A.). — *J. Chem. Phys.*, 33, 1799 (1960).
- [122] PETERLIN (A.). — *Makromol. Chem.*, 44-46, 338 (1961).
- [123] STOCKMAYER (M. H.) et FIXMAN (M.). — *J. Polymer Sci.*, C, 7, 137 (1963).
- [124] FIXMAN (M.). — *J. Chem. Phys.*, 42, 3831 (1965).
- [125] FERRY (J. D.). — *Rev. Modern. Physics*, 31, 130 (1959).
- [126] CHAFFEY (C. E.) et MASON (S. G.). — *J. Colloid Interface Sci.*, 21, 254 (1966).
- [127] DOBRY (A.). — *J. Chim. Phys.*, 47, 402 (1950); 48, 28 (1951); 50, 507 (1953).
- [128] SMOLUCHOWSKI (M. U.). — *Kolloid Z.*, 18, 190 (1916).
- [129] KRASNY-ERGEN (W.). — *Kolloid Z.*, 74, 172 (1936).
- [130] BOOTH (F.). — *Proc. Roy. Soc.*, A, 203, 533 (1950).
- [131] CONWAY (B. E.) et BUTLER (J. A. V.). — *J. Polymer Sci.*, 11, 277 (1953).
- [132] BUTLER (J. A. V.), CONWAY (B. E.) et JAMES (D. W. F.). — *Trans. Faraday Soc.*, 80, 612 (1954).
- [133] HARMSEN (G. J.), SCHOOTEN (J. V.) et OVERBEEK (J. T.). — *J. Colloid Sci.*, 8, 64 (1953).
- [134] HERMANS (J. J.) et OVERBEEK (J. T.). — *Rec. Trav. Chim.*, 67, 761 (1948).
- [135] KUHN (W.), KÜNZLE (O.) et KATCHALSKY (A.). — *Helv. Chim. Acta*, 31, 1994 (1948).
- [136] KÜNZLE (O.). — *Rec. Trav. Chim.*, 68, 699 (1949).

Discussion

Président : M. MANDEL

M. le Président remercie M. JOLY pour sa belle conférence remarquablement documentée et ouvre la discussion.

Dans les théories exposées, observe M. SCHUTZ (Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse), on considère les tronçons de macromolécules (par exemple : les motifs de base) comme des individus quasi indépendants. Ne pourrait-on les considérer — dans le cas de macromolécules — comme appartenant à une chaîne, pour laquelle on pourrait introduire une chaîne de Markov pour corriger la théorie, compte tenu de l'interdépendance de ces motifs de base.

A priori, cela semble possible, mais n'a pas encore été fait, peut-être de crainte d'aboutir à des calculs trop lourds répond M. JOLY; l'idée serait pourtant à creuser.

Ce qui est rassurant, dans le modèle utilisé jusqu'ici, c'est que dans certains cas de copolymères, même statistiques (pas forcément les blocs polymères), il suffit de prendre deux ou trois types de barrières de potentiel pour avoir une représentation très satisfaisante du comportement.

Toutefois, pour les vitesses de cisaillement élevées, il suffit de considérer deux unités de mouvement, deux types de barrières de potentiel, alors qu'aux faibles vitesses de cisaillement il en faut trois. Cela est probablement dû aux interactions faibles entre les particules considérées : on superpose la déformation du solvant, la déformation des particules et l'interaction entre les particules qui se manifestent aux faibles vitesses de cisaillement.

Est-ce que les théories exposées seraient applicables à l'interpré-

tation quantitative des essais d'électrodécantation en vue notamment de la précipitation d'une suspension très diluée d'argile dans l'eau sous l'action d'un champ électrique continu? demande M. RÉMÉNÉRAS.

Le type de théorie exposé répond M. JOLY, peut s'étendre à tous les processus comportant un déplacement « imposé » des molécules ou des particules les unes par rapport aux autres. Par déplacement imposé, il faut entendre tout déplacement qui se superpose à celui engendré par l'agitation thermique normale.

Pour qu'un déplacement élémentaire se produise, quelle que soit la cause agissante — cisaillement ou champ électrique, ou même dans certains cas une force de nature quelconque — il faut que l'élément qui se déplace franchisse une barrière de potentiel et que cette barrière de potentiel soit modifiée justement par l'action externe introduite. En pareil cas, je crois qu'une extension de la théorie d'Eyring est possible, et peut-être même l'extension d'une théorie du type Mooney.

Vous avez dit, remarque M. le Président :

« Il y a des cas où le coefficient de viscosité apparente est fonction non seulement de la vitesse de cisaillement, mais aussi de la durée d'application des contraintes. Et vous qualifiez cela de phénomène de vieillissement. »

Je pense que c'est plutôt un phénomène d'hystérésis.

J'ai parlé je crois, dit M. JOLY, de « systèmes vieillissants » pour les opposer aux systèmes purement visqueux. S'il s'agit d'un liquide,

sa structure change sous l'effet du cisaillement; si sa structure est modifiée d'une façon définitive, on peut parler de vieillissement, mais dans de nombreux cas on constate une modification qui n'est que partiellement irréversible.

M. le Président s'interroge sur la signification exacte du terme « onde thermique ».

Il serait difficile ici d'entrer dans le détail, explique M. JOLY; mais les théoriciens des liquides ont souvent pris l'habitude, pour tenir compte de l'agitation thermique, au lieu d'envisager une agitation purement au hasard, de considérer un état équivalent à la propagation d'une onde. Ils ont appelé cela « onde thermique ». En fait, ce n'est pas du tout une onde qui correspondrait à la propagation de la chaleur sous l'effet d'un gradient de température, mais plutôt l'équivalent d'un système d'ondes stationnaires... Cela donne un moyen de calculer la fréquence de franchissement, c'est-à-dire la fréquence avec laquelle une molécule change de position.

On peut considérer que la longueur d'onde est à peu près de l'ordre de grandeur des domaines à l'intérieur desquels on peut considérer que l'état d'ordre existe dans le liquide à un instant donné. C'est ce qui est admis en général.

Un débat auquel prennent part M. le Président, M. SUTTERLIN, M. THIRRIOT et M. JOLY s'instaure ensuite sur les raisons de l'addition des viscosités, plutôt que l'addition de leurs inverses dans les théories faisant intervenir plusieurs éléments cinétiques. Evidemment, conclut M. le Président, la viscosité d'un certain nombre d'unités cinétiques est une moyenne, mais laquelle? Moyenne arithmétique? Moyenne harmonique? J'ai l'impression que cela n'a jamais été précisé dit M. JOLY, ou plus exactement qu'il n'a pas été démontré qu'il convenait de prendre l'une plutôt que l'autre.

M. le Président clôt la discussion en remerciant les conférenciers et les personnes qui ont animé la discussion.

Abstract

The rheological behaviour of liquids and suspensions

After a review of a few general ideas on the viscosity of liquids the principal forms of macroscopic rheological liquid and suspension behaviour are outlined. Qualitatively, the general characteristics of various types of liquid (fully viscous, visco-elastic, visco-plastic and subject to ageing) are quoted, also the various possible aspects of their flow (Newtonian viscosity, rheo-fluidification, rheo-thickening, thixotropy and anti-thixotropy). Special reference is made to the Weissenberg effect.

The general principles of various theories which have been suggested to explain liquid, solution and suspension viscosity on a molecular scale are stated, i.e. representation principles of the mechanisms on which the flow pressures are based. The Eyring theory is emphasized, which extends to viscosity the general assumptions made for activation processes involving conditions beyond the

potential barrier, and which thus enables viscosity mechanisms to be compared to diffusion mechanisms and to any reaction in the wide sense of the term. The effect of thermal molecular vibration and the corresponding wave propagation in flow processes is brought to light in Holzmüller's research. The Mooney theory, on the other hand, links the effect of thermal waves with acoustic wave propagation to explain the critical expansion zone shift allowing the molecular rearrangements producing flow to occur. In the Goodeve and Gillespie theories the proposed model attributes a leading role to molecular interaction and particle collision in suspensions.

Finally, a few remarks are added on the dissipated energy distribution in suspensions and solutions during flow and on various electro-viscous effects.

