REMERCIEMENTS

La réalisation de cet ouvrage n'aurait pas été possible sans l'aide et le soutien de plusieurs personnes.

Je tiens d'abord à remercier mon directeur, le professeur Pierre Carreau, pour m'avoir intégrée dans son équipe, pour sa rigueur scientifique et ses conseils.

Mes remerciements s'adressent aussi au professeur Michel Moan de l'université de Brest venu passer une année à l'École Polytechnique. Sa très grande disponibilité, ses conseils judicieux et ses suggestions ont contribué à faciliter l'élaboration de ce mémoire et à en améliorer la qualité.

Je remercie également Monsieur Tamal Gosh de la société Engelhard qui m'a fourni les produits nécessaires à la réalisation des expériences.

Que le personnel du Crasp, plus particulièrement Luc et Carol, trouvent l'expression de ma reconnaissance pour leur participation et leurs commentaires concernant le rhéomètre à orifice. Merci également aux étudiants du Crasp pour leur sympathie et à Guillaume, qui a corrigé la syntaxe et l'orthographe de mon mémoire.

Enfin, j'adresse un énorme merci à mes parents pour m'avoir permis d'aller étudier au Québec, ainsi qu'à François pour son soutien, sa patience, son aide et ses encouragements.

RÉSUMÉ

Les sauces de couchage de papier sont des suspensions concentrées, constituées principalement de pigments, de liant, de polymères dissous et de divers adjuvants. Appliquées sur la surface du substrat, elles forment une fine couche qui améliore les propriétés optiques, les propriétés de surface ou d'impression du papier. Elles présentent un comportement rhéologique complexe à cause de l'interaction entre leurs différents constituants. Ces interactions peuvent en effet entraîner la formation de structures qui vont affecter non seulement les propriétés de la suspension mais aussi la qualité de la couche finale.

Une partie de ce travail porte sur l'étude des propriétés rhéologiques de suspensions concentrées à base de kaolin contenant deux types d'épaississants différents, un épaississant cellulosique classique (M_w=43000 kg/kmole) et un épaississant associatif de type HASE (M_w =1.10^6 kg/kmole). Les mesures rhéologiques sont discutées et analysées en relation avec la microstructure des suspensions.

Quelque soit le type d'épaississant, la viscosité et les modules élastiques et visqueux augmentent lorsque l'on ajoute de l'épaississant à une suspension de kaolin. Nous montrons dans la première partie de ce mémoire que ceci est dû à une meilleure stabilisation stérique de la structure de la suspension de pigments en présence d'épaississant et éventuellement à la présence d'enchevêtrements, voire de pontages, si la concentration et la masse moléculaire des épaississants sont suffisamment élevées. L'énergie de cohésion augmente quand on ajoute de l'épaississant et cette augmentation est beaucoup plus marquée pour les suspensions avec épaississant associatif que pour les suspensions avec épaississant cellulosique classique. De même, seules les suspensions avec épaississant associatif présentent un temps de montée en contrainte plus long et un pic lors d'un test d'accroissement des contraintes. Nous montrons que le comportement rhéologique des suspensions avec épaississant associatif est dû au fait qu'en raison de

leur masse moléculaire élevée, ils sont en régime semi-dilué dans le domaine de concentration utilisé. Les chaînes polymères peuvent donc s'enchevêtrer et les enchevêtrements entre chaînes adsorbées sur les particules et non adsorbées sont renforcées par des associations de type hydrophobe. De plus, ces chaînes de grande taille peuvent réaliser des pontages entre les particules. Les épaississants cellulosiques sont quant à eux en régime dilué et il n'y a donc pas d'enchevêtrement. De plus, compte tenu de la faible masse moléculaire de cet épaississant, la probabilité de pontage est faible. La comparaison entre le comportement rhéologique d'une sauce de couchage industrielle contenant un épaississant cellulosique et d'une sauce contenant un épaississant associatif nous a permis de retrouver les tendances observées pour les suspensions. Nous avons constaté que les différences étaient moins marquées que dans le cas des suspensions. Cela a été attribué au fait que dans les sauces de couchage les épaississants cellulosiques et associatifs sont tous les deux en régime dilué.

Les sauces de couchage servent à enduire la feuille de papier lors de l'opération de couchage. Cette opération est critique en raison de la présence d'écoulements partiellement élongationnels et des hautes vitesses de déformation (de l'ordre de 10^6 s^{-1}). Certains problèmes peuvent donc surgir et provoquer l'apparition de défauts sur la feuille de papier couché. C'est pourquoi, prédire la machinabilité de la sauce sur une coucheuse en effectuant des tests en laboratoires à grande vitesse de déformation a toujours été un enjeu pour l'industrie du papier couché. De nombreux chercheurs ont ainsi développé des rhéomètres spécifiques pour simuler le procédé de couchage. Le rhéomètre à orifice, conçu et fabriqué par des chercheurs de l'École Polytechnique de Montréal, en fait partie. Celui-ci a été construit pour effectuer des mesures sur les sauces de couchage dans des conditions proches de celles qui existent dans le procédé (vitesse de cisaillement et d'élongation $>10^6 s^{-1}$). Une exploitation des mesures réalisées sur ce rhéomètre est proposée dans ce travail.

ABSTRACT

Coating colors for paper are concentrated aqueous suspensions which consist mainly of a mineral pigment, a binder, a water soluble polymer and various additives. These colors are applied to the surface of the substrate and they form a thin layer which improves the optical performance, the surface and the printing properties of the product. They exhibit complex rheological properties resulting from the interactions between the different components in the formulations. These interactions modify the state of particle flocculation and hence the structure, influencing the coating color and the coated paper properties.

In the first part of this work the rheological properties of concentrated suspensions of clay containing either a cellulosic (M_w=43000 kg/kmol) or an associative thickener (M_w =1.10^6 kg/kmol), are studied. The observed rheological behavior are interpreted in light of the microstructure.

Additions of both thickeners increase the viscosity and the elastic and viscous moduli of clay-based suspensions. These properties are attributed to the interactions between the pigments and the thickener through different mechanisms. The water-soluble polymers can adsorb on the kaolin particle surfaces and then induce a steric repulsion between the particles. Furthermore, for a higher concentration and molecular weight of the polymer, its chains can interact together via entanglements with the polymer chains in the surrounding medium and with the polymer adsorbed on other particles. The chains can even bridge several particles. Additions of thickeners also increase the cohesive energy of clay-based suspensions. The cohesive energy of associative thickeners containing suspensions is greater than that of cellulosic thickeners containing suspensions. Furthermore, the initial slope in stress growth experiments is lower for associative thickeners containing suspensions than for cellulosic thickeners containing suspensions

and only the first exhibit an overshoot. These observations are interpreted in light of the microstructure. Indeed, the overlap parameter for associative thickeners containing suspensions is greater than 1 indicating that entanglements can occur. These entanglements can be reinforced by hydrophobe bonding and possibly by bridging. The overlap parameter for cellulosic thickeners containing suspensions is lower than 1. There is no entanglement. Moreover the probability of bridging is weak because the molecular weight of the CMC is relatively small. The differences between a cellulosic thickeners containing coating color and an associative thickeners containing one are also identified. These differences are less marked than those for the suspensions. This is attributed to the values of the overlap parameter which is lesser than 1 for both thickeners in all the coating colors studied.

Coating colors are applied to the surface of the substrate through the paper coating process. During this process, both shear and extensional flow are expected to be important (shear and extensional rates $>10^6 s^{-1}$). Several runnability problems can occur and induce defects on the coated paper. That is the reason why predicting coater runnability by doing laboratory tests in the high shear range has always been a challenge for paper coating mills. Some researchers developed new rheometers to simulate the flow kinematics in the coating operation. The orifice rheometer has been designed and built to perform measurements on coating colors in more realistic conditions (shear rates and extensional strain rates $>10^6 s^{-1}$). One purpose of this work is to investigate the measurements of the rheological properties of coating colors at high shear rates using the orifice rheometer.

The extensional viscosity of the coating colors was calculated using a modified version of Cogswell's method. The measurements, performed with a Newtonian mineral oil, allowed the validation of this method, which is then applied to coating colors. The evaluation of an extensional viscosity can be used to characterize the behavior of the color subjected to a flow with a high extensional component.

TABLE DES MATIÈRES

Page

REMERCIEMENTS....iv
RÉSUMÉ....v
ABSTRACT....viii
TABLE DES MATIÈRES....x
LISTE DES FIGURES....xii
LISTE DES TABLEAUX....xvii
LISTE DES NOTATIONS ET DES SYMBOLES....xix
INTRODUCTION....1

Chapitre 1: Rappel bibliographique....4
1.1 Formulation des sauces de couchage....4
1-1-1 Généralités sur la formulation des sauces de couchage....4
1.1.2 Agents de rétention d'eau et de modification de la rhéologie....5
1.1.3 Les pigments....10
1.2 Rhéologie des sauces de couchages....11
1.2.1 Mesures à faibles vitesses de cisaillement....11
1.2.2 Mesures à hautes vitesses de cisaillement....13
1.3 Caractérisation des propriétés de solutions de polymère ou de suspensions en écoulement fortement élongationnel....16
1.3.1 Méthode de Cogswell....16
1.3.2 Méthode de Binding....18
1.3.3 Modification des méthodes précédentes pour l'écoulement dans un cône de demi-angle égal à 45°....20

LISTE DES FIGURES

Page

Figure 1.1: Structures chimiques des molécules de cellulose et de CMC.....7

Figure 1.2: Section conique de demi-angle égal à 45 dans laquelle se fait l'écoulement.....21

Figure 2.1: Schéma du rhéomètre à orifice.....37

Figure 2.2: Résultats des simulations numériques pour différents fluides en loi de puissance.....40

Figure 3.1: Courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Nuclay obtenues à l'aide du Bohlin CVO.....42

Figure 3.2: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour les suspensions NCMC-0,6 et NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.....43

Figure 3.3: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NCMC-0,6 et NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.....45

Figure 3.4: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz, pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 obtenues à l'aide Bohlin CVO.....46

Figure 3.5: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.....46

Figure 3.6: Courbes des tan δ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NCMC-0,6 et NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.....48

Figure 3.7: Courbes des tan δ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.....49

Figure 3.8: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour la suspension NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO et du Rheometrics SR 5000.....50

Figure 3.9: Courbes des modules G′′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour la suspension NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO et du Rheometrics SR 5000.....50

Figure 3.10: Courbes rhéologiques obtenues en effectuant un balayage ascendant puis descendant de vitesse de cisaillement pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8, obtenues à l'aide du Bohlin VOR.....51

Figure 3.11: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour la première série de suspensions soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à 200 s^{-1} mesurée sur l'ARES.....53

Figure 3.12: Evolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour la première série de suspensions soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à 200 s^{-1} mesurée sur l'ARES.....53

Figure 3.13: Evolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à $1,85.10^{-3}s^{-1}$ mesurée sur le Bohlin VOR.....54

Figure 3.14: Evolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les suspensions à base de Nuclay soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à 2.10^{-3} s^{-1}, mesurée sur le ARES.....55

Figure 3.15: Evolutions de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à $1,85.10^{-3}$ s^{-1} et à une vitesse de déformation égale à 2.10^{-3} s^{-1}, mesurées respectivement sur le Bohlin VOR et sur le ARES.....56

Figure 3.16: Courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR5000.....58

Figure 3.17: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR5000.....58

Figure 3.18: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR 5000.....59

Figure 3.19: Courbes des tan δ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR5000.....59

Figure 3.20: Énergies de cohésion pour les suspensions à base de Nuclay.....61

Figure 3.29: Chutes de pression dues à la variation d'énergie cinétique évaluées à partir des relations 9 et 18 pour deux orifices de taille différente; huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).....79

Figure 3.30: Chutes de pression totales mesurées et calculées selon la relation 14 et la méthode de Della Valle (relation 19); huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).....80

Figure 3.31: Chutes de pression mesurées et calculées à partir des relations 9 et 12 en fonction du débit; huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).....81

Figure 3.32: Rapports de Trouton d'une huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).....82

Figure 3.33: Chutes de pression mesurées et calculées à partir des relations 9 et 12 en fonction du débit; sauces de couchage industrielles.....84

Figure 3.34: Courbes du coefficient de chute de pression en fonction du nombre de Reynolds; sauces de couchage industrielles.....85

Figure 3.35: Rapports de Trouton pour les trois sauces de couchages; symboles vides, la chute de pression totale est donnée par la relation 1; symboles avec une croix. la chute de pression totale est donnée par la relation 7.....86

Figure 3.36: Courbes du coefficient de chute de pression en fonction du nombre de Reynolds; huile newtonienne, sauce de couchage 10c, fluide de Boger.....90

Figure 3.37: Rapports de Trouton; huile newtonienne, sauce de couchage 10c, fluide de Boger.....90

LISTE DES TABLEAUX

Page

Tableau 2.1: Propriétés physiques des kaolins.....27

Tableau 2.2: Natures chimiques et masses moléculaires des épaississants.....28

Tableau 2.3: Formulations des suspensions à base de Nuclay.....29

Tableau 2.4: Formulations des suspensions à base de Miragloss 91.....29

Tableau 2.5: Formulations de la première série de sauces de couchage industrielles.....31

Tableau 3.1: Module élastique G′, module visqueux G′′, G′′/G′ (dans la zone linéaire) déformation critique γ_c et énergie de cohésion E_c pour les suspensions à base de Nuclay et de CMC Finfix 5.....44

Tableau 3.2: Module élastique G′, module visqueux G′′, G′′/ G′ (dans la zone linéaire) déformation critique γ_c et énergie de cohésion E_c pour les suspensions à base de Nuclay et d'Alco L283.....47

Tableau 3.3: Module élastique G′, module visqueux G′′, rapport G′′/ G′, viscosité complexe η^* à 1 rad/s, déformation critique γ_c, énergie de cohésion E_c et tangente de l'angle de perte pour les suspensions à base de Miragloss 91 et les suspensions analogues à base de Nuclay.....60

Tableau 3.4: Viscosités Brookfield et Hercules, et données de rétention d'eau des sauces de couchage mesurées dans les laboratoired'Engelhard.....71

Tableau 3.5: Viscosités plateau à vitesses de cisaillement élevées, deuxième série de sauces de couchage.....75

Tableau 3.6: Pourcentages des chutes de pression dues à la variation d'énergie cinétique et au cisaillement par rapport à la chute de pression totale mesurée; huile newtonienne, sauce de couchage 10c et fluide de Boger.....88

LISTE DES SYMBOLES

$\alpha/2$: demi-angle du cône

δ: angle de perte

δ_{ij}: composante du tenseur unitaire

ΔP: chute de pression totale

ΔP_E: chute de pression due à l'écoulement élongationnel

ΔP_K: chute de pression due à la variation d'énergie cinétique

ΔP_S: chute de pression due au cisaillement

ε_{0moy}: vitesse élongationnelle moyenne à l'orifice

ε_{0max}: vitesse élongationnelle maximale à l'orifice

ϕ: troisième composante des coordonnées sphériques

γ : déformation

γ^0 : amplitude maximale de déformation

γ_c : déformation limite entre les domaines linéaires et non linéaires

$\dot{\gamma}$: vitesse de cisaillement

$\dot{\gamma}_\infty$: vitesse de cisaillement constante lors d'un test d'accroissement des contraintes

$\dot{\gamma}_{eff}$: vitesse de déformation effective

$\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$: tenseur des vitesses de déformation

$\dot{\gamma}_{ij}$: composante du tenseur des vitesses de déformation

η_S : viscosité en cisaillement simple

η_E : viscosité élongationnelle

η^+ : viscosité transitoire lors d'un test d'accroissement des contraintes

η_{PL} : viscosité plastique

η_∞ : viscosité à vitesse de cisaillement élevée

$[\eta]$: viscosité intrinsèque

η^* : viscosité complexe

η': partie réelle de la viscosité complexe

η'': partie imaginaire de la viscosité complexe

μ: viscosité newtonienne

ρ: masse volumique

θ: demi-angle du cône

θ: deuxième composante des coordonnées sphériques

σ: contrainte de cisaillement

σ^+: contrainte de cisaillement en écoulement transitoire

σ_{eq}: contrainte de cisaillement à l'équilibre

σ_0: paramètre du modèle de Bingham

σ_y: paramètre du modèle de Casson

σ^0: amplitude maximale de contrainte

σ_{ij}: composante du tenseur des contraintes visqueuses

ω: fréquence d'oscillation angulaire

ψ_1 : première différence des contraintes normales

c: concentration en polymère

CMC: carboxyméthylcellulose

CLC: coucheuse de laboratoire à rouleaux

C_p: coefficient de chute de pression

DS: degré de substitution

E: taux d'énergie nécessaire pour maintenir l'écoulement à l'intérieur de la filière

Eu: nombre d'Euler

G^*: module complexe

G': module élastique

G'': module visqueux

k_S: constante qui intervient dans $\dot{\gamma}_{eff}$

l: viscosité élongationnelle ou constante de la loi de puissance pour la viscosité en élongation

m: constante de la loi de puissance pour la viscosité en cisaillement

M_W: masse moléculaire en poids

n: indice de la loi de puissance pour la viscosité en cisaillement

p: pression

pph: masse de pigments ou d'adhésifs totalement secs

Q: débit

r: première composante des coordonnées sphériques

R_0: rayon au niveau de l'orifice

INTRODUCTION

Le couchage du papier est une opération qui consiste à couvrir une feuille de papier sur une ou deux faces avec une sauce de couchage. Il consiste donc en une enduction qui permet d'améliorer certaines caractéristiques du papier: blancheur, opacité, brillance, imprimabilité. Les principales étapes du couchage sont: la préparation et le mélange de la sauce, l'application de la sauce sur la feuille, le nivellement de la couche de sauce à l'aide d'un rouleau ou d'une lame, le séchage et généralement le calandrage du papier couché. L'opération de couchage est critique en raison de la présence d'écoulements partiellement élongationnels et des hautes vitesses de déformation (de l'ordre de 10^6 s^{-1}). Certains problèmes peuvent donc surgir lors de l'opération de couchage et provoquer l'apparition de défauts sur la feuille de papier couché. Ces défauts dépendent notamment de la composition de la sauce de couchage.

Afin de bien situer ce travail, il convient de préciser la composition des sauces de couchage. Ce sont des dispersions aqueuses dont le pourcentage solide massique est compris entre 50% et plus de 70%. Généralement, de 80% à 90% en poids de la formulation sèche est composée par les pigments minéraux dont la fonction principale est d'améliorer l'état de surface des papiers. Elles contiennent également divers additifs (liants, modificateurs de rhéologie, dispersants, agents anti-mousse...) qui ont pour but d'optimiser les propriétés de la couche et d'éviter les problèmes lors des diverses étapes du procédé de couchage. Les sauces de couchage sont des matériaux très complexes en raison des interactions entre leurs différents constituants. Ces interactions peuvent en effet entraîner la formation de structures qui vont affecter non seulement les propriétés de la suspension lors des différentes étapes du procédé de couchage mais aussi la qualité de la couche finale.

Aujourd'hui, les travaux de recherche et développement de l'industrie du papier couché ont notamment pour objectif de trouver des nouveaux produits ou d'améliorer la qualité des produits existants. Les fabriquants proposent par exemple de nouveaux adjuvants comme les épaississants associatifs. Des pigments très fins sont également introduits sur le marché. L'apparition de ces nouveaux produits dans les sauces de couchage modifie les interactions entre les divers ingrédients et par conséquent les propriétés de la sauce de couchage. La présente étude a pour premier objectif d'étudier l'influence de deux épaississants de type différent, un épaississant cellulosique classique et un épaississant associatif, sur les propriétés rhéologiques de suspensions concentrées et de relier les comportements rhéologiques observés à la microstructure des suspensions. Cette étude est étendue par la suite aux sauces de couchage industrielles, c'est-à-dire aux suspensions concentrées précédentes en présence des divers additifs définis plus haut.

Les travaux de recherche et développement des sociétés papetières portent aussi sur les problèmes liés au procédé de couchage lui-même. Par exemple, prédire à partir de tests en laboratoire le potentiel de mise en oeuvre de la sauce, appelé aussi machinabilité, afin d'éviter un certain nombre de problèmes inhérents aux caractéristiques rhéologiques des sauces, tels que la formation de stries sur la feuille ou un excès de dépôt, a toujours été un défi pour l'industrie du papier couché. De nombreuses études ont ainsi été consacrées à la mise au point de tests rhéologiques pour prédire la machinabilité et au développement de rhéomètres spécifiques permettant de simuler le procédé de couchage. Le rhéomètre à orifice, conçu et fabriqué par des chercheurs de l'Ecole Polytechnique de Montréal a été utilisé dans le cadre de ce travail. Ce rhéomètre a été construit pour effectuer des mesures sur les sauces de couchage dans des conditions proches de celles qui existent dans le procédé industriel (vitesses de cisaillement et d'élongation $> 10^6\ s^{-1}$). Le second objectif de ce travail est de développer une méthode d'exploitation des mesures réalisées sur ce rhéomètre et d'examiner s'il existe une corrélation d'une part entre les mesures et les résultats obtenus à partir d'autres tests rhéologiques, et d'autre part entre ces mesures les

résultats de tests réalisés sur une coucheuse pilote. Pour ce faire, nous appliquons dans un premier temps la méthode d'exploitation des mesures à un fluide Newtonien afin de vérifier sa validité. Nous l'appliquons ensuite aux mesures réalisées avec les sauces de couchage industrielles.

Chapitre 1: Rappel bibliographique

1.1 Formulation des sauces de couchage

1.1.1 Généralités sur la formulation des sauces de couchage

Les surfaces de papier sont recouvertes de formulations riches en pigments, appelées sauces de couchage, qui leur confèrent de la brillance, du glissement, de la couleur et de l'éclat. Ce sont des dispersions aqueuses dont le pourcentage solide massique est compris entre 50% et plus de 70%. Généralement de 80% à 90% en poids de la formulation sèche est composée par les pigments. Dans l'industrie, les formulations sont exprimées en partie par cent (pph), qui représente la masse de pigments ou d'adhésifs totalement secs. Les pigments entrant dans la composition de la sauce équivalent à 100 parties et la proportion d'adhésifs et d'adjuvants est exprimée selon un certain nombre de parties supplémentaires établi à partir de ces 100 parties.

Les ingrédients des sauces de couchage sont regroupés en trois catégories:

- les liants,
- les adjuvants,
- les pigments.

Les liants, autrement appelés adhésifs ou latex, ont pour but de lier les particules de pigments entre elles et avec la surface du support de couche. Chaque type de pigment possède une "demande en liant" caractéristique. Par ailleurs, chaque adhésif a un pouvoir liant qui lui est propre. On dispose de trois catégories de liants:

- les liants à base d'amidon,

- les liants protéiniques,
- les liants synthétiques (alcool polyvinylique, latex à base de styrène-butadiène, latex à base d'acétate de polyvinyle et acryliques).

Les adjuvants sont utilisés lors de la préparation de la sauce de couchage pour disperser les pigments, éliminer les mousses, retenir l'eau dans la sauce et contrôler la rhéologie. Ils déterminent en grande partie le potentiel de mise en oeuvre de la sauce (machinabilité), le poids de la couche et les propriétés mécaniques et optiques du papier couché.

Les agents de rétention d'eau et de modification de la rhéologie ainsi que les pigments sont présentés de façon plus détaillée dans les deux paragraphes suivants. En effet, leur influence a été particulièrement étudiée plus loin dans la partie expérimentale

1.1.2 Agents de rétention d'eau et de modification de la rhéologie

Les agents de rétention d'eau et de modification de la rhéologie, appelés aussi épaississants, assurent le contrôle de la rétention d'eau et de la rhéologie des sauces de couchage. Nous rappelons ici quelques propriétés de ces adjuvants relatives à la modification de la rhéologie.

Ces adjuvants sont généralement des polymères solubles qui gonflent dans l'eau. Les polymères les plus connus sont les alginates et les carboxyméthylcelluloses. Ils ont une masse moléculaire comprise entre 10000 kg/kmole et 1000000 kg/kmole. Ils sont constitués de longues chaînes polymères auxquelles sont attachés des groupements hydrophiles. Ces groupements polaires confèrent aux macromolécules une certaine affinité avec l'eau. Ils peuvent être non ioniques (groupement hydroxyle ou éther) ou ioniques (sel d'acide carboxylique).

Les propriétés de ces modificateurs de rhéologie dépendent principalement de leur interaction avec les pigments et/ou le liant et de leur volume hydrodynamique. En effet s'ils interagissent avec les pigments ou le liant, l'état de floculation de la sauce de couchage peut être modifié (Engström et Rigdahl (1989) et Whalen-Shaw (1989)) et il peut y avoir formation de structures dans la sauce humide ou dans la couche sèche.

Leur capacité d'interaction dépend de leur structure chimique et leur masse moléculaire. Les modificateurs anioniques s'adsorbent moins sur les particules chargées négativement à cause des forces de répulsion (Engström et Rigdahl (1989), Young et Fu (1991), Järnström et al. (1987)). Les modificateurs de faible masse moléculaire (moins de 100000 kg/kmole) favorisent moins la floculation des pigments ou du liant que ceux de masse moléculaire élevée (Engström et Rigdahl (1989), Young et Fu (1991)). Ceci est dû au fait qu'ils s'adsorbent peu sur les particules de kaolin et qu'ils donnent peu de floculation par pontage (Whalen-Shaw (1989)) ou par mécanisme de déplétion du liant (Napper (1983), Davis (1987)). Les sauces contenant des modificateurs de rhéologie de faible masse moléculaire sont donc relativement bien dispersées. Certains modificateurs agissent même comme des colloïdes protecteurs qui rompent la floculation sous le cisaillement (Engström et Rigdahl (1989), Young et Fu (1991)). Ceux-ci stabilisent légèrement la structure de la sauce sous cisaillement faible (Young et Fu (1991)). Sous cisaillement plus élevé ils permettent d'obtenir une sauce bien dispersée, même si la concentration de solide est élevée, et par conséquent une bonne machinabilité. La sauce est en général moins rhéofluidifiante qu'une sauce ayant le même pourcentage de solide et la même viscosité Brookfield, mais contenant un modificateur de masse moléculaire plus élevée. En ce qui a trait aux modificateurs de masse moléculaire plus élevée, ceux-ci engendrent une floculation accrue puisqu'ils ont un volume hydrodynamique plus élevé et une plus grande tendance à s'adsorber sur les particules (Engström et Rigdahl (1989), Young et Fu (1991)). Un degré de floculation élevé implique une structure plus solide et une viscosité plus élevée à faible vitesse de cisaillement. Il en résulte une meilleure efficacité d'épaississement et un bon maintien de la couche. Les modificateurs de masse

moléculaire relativement élevée sont généralement rhéofluidifiants. La structure floculée qui existe à faible vitesse de cisaillement est souvent détruite par les forces de cisaillement pendant le mélange, le pompage et l'application de la sauce. Par conséquent la couche obtenue est normalement légère. Cependant il faut quand même éviter une formation excessive de structure floculée. En effet, si la structure est très solide, elle peut ne pas être détruite complètement lors du passage sous la lame. Cela va entraîner une résistance élevée et des problèmes de machinabilité, surtout si la concentration de solide ou la vitesse de la coucheuse sont élevées. Il faut donc utiliser ces modificateurs de masse moléculaire élevée avec prudence.

Carboxyméthylcellulose - CMC

Pour produire la CMC, on convertit une partie des groupements hydroxyles de la molécule de cellulose en groupements carboxylates de sodium. Le produit de la réaction est un polysaccharide anionique linéaire. La figure 1.1 montre les structures de la molécule de cellulose et de la molécule de CMC.

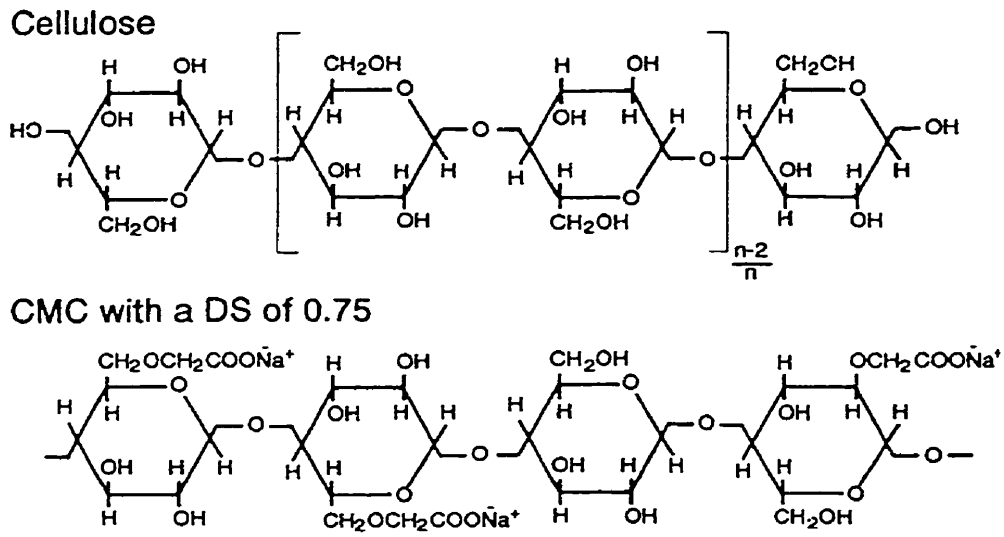


Figure 1.1: Structures chimiques des molécules de cellulose et de CMC.

propriété est intéressante pour l'opération de couchage car des sauces très structurées pourront être appliquées à des vitesses de cisaillement très élevées.

Les épaississants associatifs qui sont généralement utilisés dans l'industrie des peintures sont divisés en deux catégories: les HEUR "hydrophobic ethoxylated urethanes" et les HASE " hydrophobic modified alkali-swellable emulsions". Les HEUR sont généralement de faible masse moléculaire. Ils contiennent des groupements hydrophobes aux deux extrémités d'une macromolécule hydrophile. L'association entre ces polymères conduit donc à des chaînes linéaires plus longues. Ils interagissent avec le latex des peintures, ce qui explique leur utilisation dans ce domaine (Glass (1988)). Leur utilité dans les sauces de couchage n'est cependant pas très claire car la concentration en latex est beaucoup plus faible. Les HASE sont des polyacrylates modifiés hydrophobiquement (Lunberg et al. (1990)). Comme la plupart des polyacrylates, ils s'adsorbent peu sur les particules de kaolin. Leur pouvoir épaississant doit néanmoins être efficace dans les sauces de couchage étant donné qu'ils ont une masse moléculaire relativement élevée.

Les épaississants associatifs cellulosiques sont des éthers cellulosiques modifiés hydrophobiquement. Récemment, Young et Fu (1991) ont développé et testé un épaississant associatif synthétisé à partir de dérivés de la cellulose. Ils ont observé qu'il interagissait avec les particules de kaolin et le latex à base d'un copolymère au styrène butadiène. Ils ont montré que cet épaississant associatif cellulosique offrait un comportement remarquable et des propriétés intéressantes pour les procédés de couchage à haute vitesse. Ces épaississants donnent une structure assez fluide lorsque la sauce est soumise à de hautes vitesses de cisaillement, mais aussi une structure solide après cisaillement mécanique. Ce type d'épaississant représente donc une nouvelle classe de modificateurs de rhéologie présentant un bon maintien de la couche et une bonne machinabilité à haute vitesse de cisaillement.

1.1.3 Les pigments

A l'origine, le pigment utilisé pour améliorer la qualité de l'impression avec le papier couché était le kaolin et ce produit prédomine encore aujourd'hui. Des quantités relativement petites d'autres substances, comme le carbonate de calcium ou le dioxyde de titane, sont ajoutées, afin de conférer à la surface certaines propriétés particulières selon les besoins. Ces produits ne sont cependant prédominants que dans des cas très particuliers.

Les kaolins se composent essentiellement de kaolinite, soit un silicate d'alumine hydraté de formule chimique $Al_2O_32SiO_22H_2O$. Ceux dont les particules ont des dimensions inférieures à 2μm se présentent ordinairement sous la forme de plaques cristallines séparées constituant des cristaux hexagonaux. Ceux dont la taille des particules est supérieure à 2μm constituent des empilements de cristaux ressemblants à un accordéon. Le kaolin de couchage est une substance minérale naturelle qui est transformée en plusieurs qualités ayant des propriétés variées (blancheur, forme et la grosseur des particules, propriétés de dispersions et d'écoulement, affinité avec les autres constituants, tendance à produire une surface lustrée ou mate...).

L'influence des caractéristiques des pigments sur les propriétés de la sauce et de la surface couchée ont été souvent étudiées (McGenity et al. (1992)). Grön et al. (1996) ont étudiés l'influence de la taille et la distribution de taille de deux pigments sur les propriétés rhéologiques et les propriétés de rétention d'eau de suspensions concentrées. Ils ont montré que ces caractéristiques physiques influençaient les propriétés hydrodynamiques des suspensions de pigments, c'est-à-dire la capacité des particules à s'orienter. D'autres études se sont penchées sur l'influence de la nature des pigments sur le procédé de couchage (Gane et al. (1992)).

conséquent, peuvent permettre de développer ou de tester des formulations. Lepoutre et Lord (1990) ont ainsi montré que la porosité des sauces sèches augmentait lorsque la concentration ionique était plus élevée. D'autre part, l'addition d'électrolytes à la sauce augmente la viscosité de la suspension, sa contrainte seuil et son caractère rhéofluidifiant (Lepoutre et al. (1989)). Une agrégation maximale des particules de kaolin pour une concentration en CMC voisine de 0,5 pph a été observée par Eriksson et al. (1991).

Les mesures à faibles vitesses peuvent donner également des renseignements sur le caractère viscoélastique des sauces. Engström et Rigdahl (1989) ont mis en évidence ce caractère élastique et ont conclu que le module élastique était dû aux interactions entre les particules de kaolin et les polymères dissous. Remarquons que les mesures à vitesse de cisaillement élevée ne donneraient pas les informations ci-dessus puisque la contrainte seuil, due aux interactions entre les particules, devient alors négligeable par rapport aux forces visqueuses et que la réponse élastique du fluide est trop rapide pour être mesurée.

D'autres études ont conduit à divers résultats reliant les propriétés rhéologiques à faible vitesse de cisaillement au comportement de la sauce lors du couchage. Ainsi, des corrélations entre les mesures rhéologiques dynamiques et la machinabilité mesurée sur une coucheuse de laboratoire à rouleaux ont été observées (Purkayastha et Oja (1993)). Adolfsson et al. (1989) ont montré que le temps de relaxation des sauces de couchage mesuré lors d'un test de relaxation des contraintes était directement proportionnel à la largeur des traînées. La vitesse maximale de couchage sur une coucheuse de laboratoire (CLC) à rouleaux a été corrélée avec le maximum de la courbe lors d'un test d'accroissement des contraintes à très faible vitesse de cisaillement ($1{,}85.10^{-3}\ s^{-1}$) (Ghosh et al. (1996)). Trantafillopoulos (1994) a montré que les traînées sur une coucheuse étaient associées à la viscosité à faible cisaillement et à la contrainte seuil. Selon cet auteur, ces paramètres sont importants parce qu'ils contribuent à l'instabilité de l'écoulement avant le passage sous la lame et qu'ils influencent le temps nécessaire pour permettre l'alignement des particules le long des lignes de courant.

1.2.2 Mesures à hautes vitesses de cisaillement

Comprendre la rhéologie des sauces de couchage à haute vitesse de cisaillement est un enjeu majeur pour les papetiers qui cherchent à augmenter la vitesse de production du papier couché et à améliorer le potentiel de mise en oeuvre (machinabilité) des sauces de couchage. Cela permet aussi d'éviter un certain nombre de problèmes inhérents à la viscosité des sauces de couchage tels que la formation de stries sur la feuille ou un excès de dépôt de sauce. Pour ces raisons, il est indispensable de tester les sauces de couchage en laboratoire afin d'évaluer leur comportement rhéologique à des vitesses de cisaillement élevées.

Le rhéomètre à hautes vitesses de cisaillement couramment utilisé est le rhéomètre Hercules (Wilson et Applegate (1948)). Ce rhéomètre est muni d'une géométrie couette et peut opérer à des vitesses de cisaillement supérieures à 10^5 s^{-1}. Il permet d'obtenir des informations précieuses sur la viscosité à vitesse de cisaillement élevée, la rhéofluidification et la thixotropie. Le rhéomètre d'Ostwald, plus communément appelé rhéomètre capillaire, constitue également l'outil indispensable permettant de mesurer la viscosité des sauces de couchages dans des conditions proches de celles du procédé industriel. Cependant les mesures brutes réalisées à l'aide de ce rhéomètre sont inexploitables et peuvent conduire à des conclusions fausses quant au comportement rhéologique de la sauce. Afin de rendre la viscosité de la sauce indépendante de la géométrie du capillaire, un certain nombre de corrections doivent être appliquées (Jastrzebski (1967)). Faure et al. (1991) ont examiné les trois corrections à savoir la correction des effets d'entrée ou correction de Bagley (1957), la correction des effets de glissement à la paroi (Oldroyd (1956) et Jastrzebski (1967)) et la correction de Rabinowitch (1929). Parmi ces trois corrections, c'est la correction des effets d'entrée qui est la plus importante selon eux. Ceci est en désaccord avec les résultats de Jastrzebski qui indiquaient que le phénomène de glissement à la paroi affectait plus les courbes d'écoulement que les effets d'entrée. Il est à noter en outre que dans tous les cas, ces

corrections dépendent de la nature du fluide étudié et qu'il est par conséquent impossible d'établir une valeur universelle des coefficients correctifs. Ceux-ci dépendent de la suspension ou de la sauce de couchage étudiée. C'est ce que montrent notamment les résultats de Kurath et Larson (1990) qui ont analysé les mesures obtenues à l'aide du rhéomètre capillaire à partir des théories structurales de Cross (1960-1966) et Gillepsie (1966). Des mesures rhéologiques peuvent être obtenues également lorsque la sauce s'écoule à travers un capillaire court (Young et Fu (1991), Eklund (1988)).

De nombreuses études ont tenté de corréler le potentiel de mise en oeuvre de la sauce (machinabilité) sur une coucheuse à lame avec le comportement rhéologique de la sauce à haute vitesse de cisaillement en effectuant des mesures sur d'autres types de rhéomètre. Un rhéomètre à orifice annulaire permettant un mélange et un pompage de la sauce en continu avant la mesure à haute vitesse de cisaillement a été développé par Ramthun et al. (1989). Celui-ci simule parfaitement les conditions sur coucheuse industrielle. Leur rhéomètre permet de mesurer les propriétés rhéologiques à des vitesses de cisaillement de 10^5 à 10^7 s^{-1}. Il est facile de régler la taille de l'orifice, la vitesse et par conséquent les conditions de cisaillement. Tsuji et Sasagawa (1990) ont développé un rhéomètre à fente capable de mesurer les propriétés rhéologiques à vitesse de cisaillement élevée ainsi que la chute de pression additionnelle à l'entrée de la fente pour simuler l'écoulement transitoire avant et sous la lame. Leur rhéomètre donne donc des indications sur la machinabilité de la sauce. Il fournit également des observations intéressantes sur l'effet de l'orientation des particules lors de l'écoulement transitoire et sur le phénomène de glissement à la paroi. Vidal et al. (1990) ont modifié la lame sur une coucheuse à lame pour obtenir un rhéomètre in situ. Leur rhéomètre prend en compte non seulement l'écoulement mais aussi les conditions de couchage. Son intérêt se limite néanmoins aux formules très concentrées en solide qui sont difficiles à mesurer à l'aide du rhéomètre capillaire. Roper et Attal (1993), en utilisant la combinaison de trois rhéomètres, ont prédit la pression sous la lame grâce à un modèle rhéologique approprié et des méthodes de calcul. Ils ont développé des moyens pour prédire la machinabilité à haute vitesse et

1.3 Caractérisation des propriétés de solutions de polymères ou de suspensions en écoulement fortement élongationnel

On rencontre les écoulements élongationnels de solutions de polymères ou de suspensions dans de nombreuses applications industrielles. Il est donc de plus en plus important d'accéder à leurs caractéristiques en élongation. Par ailleurs, il convient de remarquer que les mesures les plus utiles seront celles déterminées en régime non permanent, puisque les écoulements élongationnels dans l'industrie sont souvent transitoires.

1.3.1 Méthode de Cogswell

La méthode de Cogswell (1972, 1978) permet de traiter de façon approximative l'écoulement dans un convergent conique. Cet auteur a considéré les situations de convergence forcée et de convergence libre. Nous rappelons ici les résultats concernant la convergence forcée qui seront utilisés plus loin.

Le principe du calcul consiste à découpler la chute de pression totale dans une géométrie convergente en la somme de deux termes:

$$\Delta P = \Delta P_S + \Delta P_E \tag{1}$$

ΔP_S: chute de pression due au cisaillement à l'intérieur de la filière.

ΔP_E: chute de pression due à l'écoulement élongationnel dans la filière.

Les hypothèses du calcul sont les suivantes:

- la viscosité en cisaillement simple est décrite par une loi de puissance,

$$\eta_S = m\dot{\gamma}^{n-1}$$

(2)

$$\text{avec } \dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right)\left(\frac{4Q}{\pi.R^3}\right)$$

- la viscosité élongationnelle est indépendante de la contrainte (t=1 dans la relation 3) et sera notée η_E ou l.

$$\eta_E = l\dot{\varepsilon}^{t-1}$$

(3)

- l'écoulement est laminaire et établi totalement, les effets d'inertie sont négligés,

Avec de telles hypothèses, la chute de pression en cisaillement s'écrit:

$$\Delta P_S = \frac{2m}{3n\tan\theta}\left(\frac{1+3n}{4n}\right)^n\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)^n\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^{3n}\right)$$

(4)

et la chute de pression en élongation est donnée par l'expression:

$$\Delta P_\varepsilon = \frac{l\tan\theta}{3}\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right)$$

(5)

Les vitesses élongationnelles moyenne et maximale à l'orifice sont données par les relations suivantes:

$$\dot{\varepsilon}_{0moy} = \frac{1}{2}\tan\theta\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)$$

$$\dot{\varepsilon}_{0\max} = \frac{3n+1}{n+1}\dot{\varepsilon}_{0moy} \tag{6}$$

1.3.2 Méthode de Binding

Binding (1988) a réexaminé les résultats de Cogswell et a traité les écoulements ayant une géométrie conique en situation de convergence libre. Le fluide est donc supposé s'écouler à travers un convergent dont la surface est définie par r=R(z) avec un angle de convergence qui varie lentement. La vitesse axiale est égale à celle qui existerait pour un écoulement complètement développé dans un tube de rayon R et la vitesse radiale est négligée.

Le principe de la méthode consiste à découpler l'énergie totale dissipée lors de l'écoulement du fluide en trois termes correspondant à l'énergie dissipée par le cisaillement, à l'énergie dissipée par l'élongation et à la variation d'énergie cinétique.

Dans le calcul des différents termes, les viscosités en cisaillement et en élongation sont modélisées par des lois de puissance (relations 2 et 3).

Après avoir évalué et minimisé la dissipation d'énergie dans la région convergente, le profil de convergence est déterminé ainsi que la chute de pression dans le convergent. Cette dernière est donnée par:

$$\Delta P = \Delta P_S + \Delta P_E + \Delta P_K \tag{7}$$

ΔP_S est donnée par la relation 4 et ΔP_E par la relation suivante:

$$\Delta P_E = 2lInt\frac{3n+1}{n+1}\left[\frac{3n+1}{(n+1)\pi}Q\tan\theta\right]^t \frac{\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^{3t}\right)}{3tR_0^{3t}} \tag{8}$$

avec

$$Int = \int_0^1 \left[\left| 2-\left(\frac{3n+1}{n}\right)\phi^{1+1/n} \right|\right]^{t+1} \phi d\phi$$

ΔP_K, chute de pression due à la variation d'énergie cinétique, est donnée par la relation suivante pour un écoulement dans un convergent conique:

$$\Delta P_K = \frac{3}{2}\rho\frac{(3n+1)^2}{(2n+1)(5n+3)}\frac{Q^2}{\pi^2 R_0^4}\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^4\right) \tag{9}$$

La vitesse élongationnelle maximale à l'orifice est donnée par la relation:

$$\dot{\varepsilon}_{0\max} = \frac{3n+1}{4n}\tan\theta\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right) \tag{10}$$

Comparant avec l'analyse de Cogswell, nous trouvons:

$$\dot{\varepsilon}_{0\max Binding} = \frac{n+1}{2n}\dot{\varepsilon}_{0\max Cogswell}$$

et donc, pour n<1, $\dot{\varepsilon}_{0\max Binding}$ est supérieur à $\dot{\varepsilon}_{0\max Cogswell}$.

1.3.3 Modification des méthodes précédentes pour l'écoulement dans un cône de demi-angle égal à 45°

Les méthodes présentées dans les deux paragraphes précédents ont été développées pour des angles de convergence petits et qui varient lentement. Dans ce paragraphe, nous présentons le calcul de la chute de pression due au cisaillement dans un écoulement convergent de demi angle $\alpha/2$=45°. La figure 1.2 illustre la section conique dans laquelle se fait l'écoulement.

Le principe du calcul consiste à considérer l'énergie totale dissipée lors de l'écoulement du fluide dans une géométrie conique. L'énergie totale comprend l'énergie dissipée par le cisaillement et l'énergie dissipée par l'élongation.

Le profil de vitesse pour un écoulement convergent ou divergent dans le cône, en l'absence d'effet d'inertie, est obtenu à partir des équations de Navier-Stokes en coordonnées sphériques (r, θ, ϕ). Ce profil est solution de l'équation de Legendre qui a pour expression:

$$\frac{d^3F}{d\theta^3}+\frac{\cos\theta}{\sin\theta}\frac{d^2F}{d\theta^2}+\frac{dF}{d\theta}\left[6-\frac{1}{\sin^2\theta}\right]=0$$

avec $F(\theta)=v_r r^2$, relation donnée par l'équation de continuité.

La résolution de l'équation de Legendre donne la composante de la vitesse selon r:

$$v_r(r,\theta)=\frac{1}{r^2}\left(\frac{3Q}{2\pi}\right)\left(\frac{\cos^2\theta-\cos^2\frac{\alpha}{2}}{\left(1-\cos\frac{\alpha}{2}\right)^2\left(1+2\cos\frac{\alpha}{2}\right)}\right)$$

$\alpha/2$: demi-angle du cône (11)

On notera pour simplifier l'écriture

$$v_r(r,\theta) = \frac{K}{r^2}\left(\cos^2\theta - \cos^2\frac{\alpha}{2}\right)$$

avec

$$K = \frac{\left(\frac{3Q}{2\pi}\right)}{\left(1-\cos\frac{\alpha}{2}\right)^2\left(1+2\cos\frac{\alpha}{2}\right)}$$

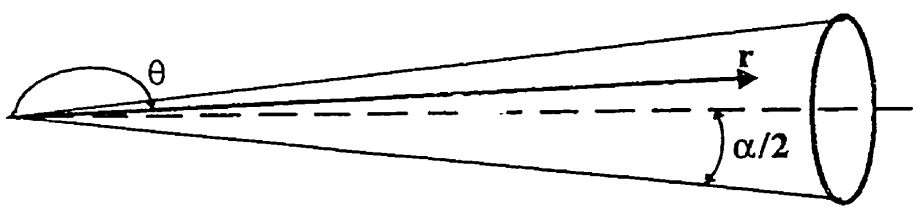


Figure 1.2: Section conique de demi-angle égal à 45° dans laquelle se fait l'écoulement.

Le tenseur vitesse de déformation a pour composantes non nulles pour un fluide incompressible:

$$\dot{\gamma}_{rr} = -2\frac{v_r}{r}$$

$$\dot{\gamma}_{\theta\theta} = \frac{v_r}{r}$$

$$\dot{\gamma}_{\phi\phi} = \frac{v_r}{r}$$

$$\dot{\gamma}_{r\theta} = \dot{\gamma}_{\theta r} = -K\frac{\sin 2\theta}{r^3}$$

Posons:

$$\dot{\varepsilon} = -\dot{\gamma}_{rr} = 2\frac{v_r}{r}$$

$$\dot{\gamma} = -\dot{\gamma}_{\theta r} = K\frac{\sin 2\theta}{r^3}$$

Notons que $\dot{\varepsilon}$ et $\dot{\gamma}$ varient dans le cône convergent.

Les composantes du tenseur des contraintes sont données par:

$$T_{ij} = p\delta_{ij} + \sigma_{ij}$$

δ_{ij} : composantes du tenseur unitaire

σ_{ij} : composantes du tenseur des contraintes visqueuses

Le taux d'énergie dissipée par unité de volume s'écrit:

$$w = \underline{\underline{T}}:\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

c'est-à-dire

$$w = \sigma_{r\theta}\dot{\gamma} + \left(\sigma_{rr} - \frac{1}{2}\sigma_{\theta\theta} - \frac{1}{2}\sigma_{\phi\phi}\right)\dot{\varepsilon}$$

avec $\sigma_{\theta\theta}$=0 et $\sigma_{\phi\phi}$=0.

Fluide newtonien

Pour un fluide newtonien et incompressible

$$\underline{\underline{\sigma}} = -\mu \underline{\underline{\dot{\gamma}}}$$

Ce qui conduit à:

$$w = w_S + w_E = \mu \dot{\gamma}^2 + 3\mu \dot{\varepsilon}^2$$

$w_S = \mu \dot{\gamma}^2$: taux de dissipation visqueuse due au cisaillement à l'intérieur de la filière.

$w_E = 3\mu \dot{\varepsilon}^2$: taux de dissipation visqueuse due à l'écoulement élongationnel dans la filière.

Le taux d'énergie nécessaire pour maintenir l'écoulement à l'intérieur de l'élément de volume des coordonnées sphériques est:

$$dE = w_S dV + w_E dV$$

avec

$$dV = 2\pi r^2 \sin\theta d\theta dr$$

L'intégration sur le volume du cône donne les taux de dissipation visqueuse dues au cisaillement et à l'élongation

$$W_S = \int w_S dV$$

$$W_E = \int w_E dV$$

Or d'après le principe de la conservation d'énergie, on a entre deux sections 1 et 0,

$$E = W_S + W_E = (p_0 - p_1)Q = (\Delta P_S + \Delta P_E)Q$$

Avec de telles hypothèses, la chute de pression attribuable au cisaillement peut être déterminée. Elle s'écrit:

$$\Delta P_S = \frac{3}{2}\mu\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right)\left(\frac{\frac{\cos^5\alpha/2}{5}-\frac{\cos^3\alpha/2}{3}+\frac{2}{15}}{(1-\cos\alpha/2)^4(1+2\cos\alpha/2)^2}\right) \tag{12}$$

et la chute de pression en élongation est donnée par l'expression suivante:

$$\Delta P_E = \frac{9}{2}\mu\left(\frac{4Q}{\pi.R_0^3}\right)\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right)\left(\frac{-\frac{8}{15}\cos^5\alpha/2+\cos^4\alpha/2-\frac{2}{3}\cos^2\alpha/2+\frac{1}{5}}{(1-\cos\alpha/2)^4(1+2\cos\alpha/2)^2}\right) \tag{13}$$

pour $\alpha/2$ =45°,

$$\Delta P_S = 1{,}7778\mu\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right)$$

$$\Delta P_E = 2{,}3485\mu\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right)$$

et,

$$\Delta P_s + \Delta P_E = 4{,}1263\mu\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right) \tag{14}$$

C'est-à-dire on trouve que 43 % de la chute de pression totale est due au cisaillement et 57 % à l'élongation.

Pour un fluide newtonien, la chute de pression due au cisaillement de l'analyse de Cogswell était donnée par la relation 4.

On trouve donc que pour $\alpha/2$=45°, $\Delta P_{S(\text{relation } 12)}/\Delta P_{S(\text{relation } 4)}$=2,7. L'analyse de Cogswell avec $\alpha/2$=45° sous-estime donc la chute de pression due au cisaillement.

L'expression de la chute de pression totale donnée par la relation 14 peut aussi s'écrire en utilisant les nombres adimensionnels Re et C_p sous la forme approximative suivante:

$$C_p \cong \frac{66{,}02}{\mathrm{Re}} \tag{15}$$

avec $$\mathrm{Re} = \frac{\rho v_0 d_0}{\eta} \quad \text{et} \quad Cp = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho v_0^2}$$

Cette expression est approximative puisque l'on a considéré que $\left[1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right] \cong 1$

Fluide en loi de puissance

Considérons à présent le cas d'un fluide en loi de puissance et limitons-nous à l'évaluation de la chute de pression due au cisaillement.

Le taux de dissipation visqueuse dû au cisaillement s'écrit:

$$w_S = \left|\sigma_{r\theta}\dot{\gamma}\right|$$

Pour le fluide newtonien généralisé nous avons:

$$\sigma_{ij} = -\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}_{ij}$$

avec si on ne considère que le cisaillement

$$\eta(\dot{\gamma}) = m\dot{\gamma}^{n-1}$$

$$w_S = m\dot{\gamma}^{n+1}$$

L'intégration de cette relation comme dans le cas du fluide newtonien est difficile. Nous nous sommes contentés d'une solution analytique donnée par:

$$\Delta P_S = \frac{m}{n2^{n-1}}\left(\frac{3}{2}\right)^n\left(\frac{4Q}{\pi R_0^3}\right)^n\left(1-\left(\frac{R_0}{R_1}\right)^3\right)\frac{\int_0^{\alpha/2}(\sin\theta)^{n+2}(\cos\theta)^{n+1}\,d\theta}{\left[(1-\cos\alpha/2)^2(1+2\cos\alpha/2)\right]^{n+1}} \tag{16}$$

Pour un fluide newtonien, c'est-à-dire quand n=1 et m=μ , la relation (16) est identique à la relation (12).

Chapitre 2: Matériaux et appareillage

2.1 Matériaux

2.1.1 Suspensions kaolins / épaississants / eau

On dispose de trois suspensions de kaolin différentes, l'une à base d'un kaolin délaminé (Nuclay), l'autre à base d'un kaolin délaminé naturellement (Miragloss 91) et la dernière à base d'un kaolin standard #1 (Lustra). On dispose également d'un carbonate de calcium (Hydrocarbon 90). Tous ces pigments sont fournis par Engelhard. Les suspensions contiennent éventuellement un peu de polyacrylate neutre de faible masse moléculaire jouant le rôle de dispersant (Colloid 211, Rhône-Poulenc, USA). Quelques caractéristiques physiques de ces kaolins sont données au tableau 2.1. On remarque que le Nuclay a une distribution de taille de particule plus large que celle du Miragloss 91. La taille moyenne des particules de Nuclay est de 0,67 μm alors que celle du Miragloss 91 est de 0,24 μm.

Tableau 2.1: Propriétés physiques des kaolins.

Suspension de kaolin	Nuclay	Miragloss 91	Lustra	Hydrocarbon 90
distribution de taille des particules				
% < 5 μm	95	99	99	-
% < 2 μm	79	97	90	96
% < 1 μm	63	95	80	70
% < 0,5 μm	39	85	63	40
% < 0,2 μm	13	39	26	-
Taille moyenne (μm)	0,67	0,24	0,37	0,65
Densité des particules (g/cc)	0,88	0,94	-	-

Tableau 2.3: Formulations des suspensions à base de Nuclay.

Suspension à base de Nuclay	Nuclay	NCMC-0,6	NCMC-1.6	NL283-0.4	NL283-0.8
Epaississant: CMC Finfix5 sec en g / 100 g de kaolin sec sec en g / L de milieu suspendant	-	 0,6 11,1	 1,6 29,2	-	-
Epaississant: Alco L283 sec en g / 100 g de kaolin sec sec en g / L de milieu suspendant	-	-	-	 0,4 7,4	 0.8 14.7
fraction volumique en solide(%)		41,25	40,6	41,4	41,12
concentration massique totale en solide (%)	≅65	≅65	≅65	≅65	≅65
pH	8 - 8,5	8 - 8,5	8 - 8,5	8 - 8,5	8 - 8,5

Les formulations des suspensions à base de Miragloss 91 et contenant 100g de ce pigment sec sont résumées au tableau 2.4.

Tableau 2.4: Formulations des suspensions à base de Miragloss 91.

Suspension à base de Miragloss 91	Miragloss 91	MCMC-1,6	ML283-0,4
Epaississant: CMC Finfix5 sec en g / 100 g de kaolin sec sec en g / L de milieu suspendant	-	 1,6 29,2	-
Epaississant: Alco L283 sec en g / 100 g de kaolin sec sec en g / L de milieu suspendant	-	-	 0,4 7,39
fraction volumique en solide (%)		40,6	41,4
concentration massique totale en solide (%)	≅65	≅65	≅65
pH	8 - 8,5	8 - 8,5	8 - 8,5

Les kaolins sont fournis sous forme prédispersée. On ajoute en mélangeant la solution d'épaississant (solution de CMC dans l'eau ou émulsion d'épaississant associatif) et de l'eau pour obtenir la concentration en solide désirée. A la fin du mélange, on ajuste le pH à 8,5 avec une solution de NaOH. Avant chaque mesure on vérifie le pH. La concentration en matière sèche est vérifiée par pesée après séchage de la suspension.

2.1.2 Sauces de couchage industrielles

Deux séries de sauces industrielles ont été étudiées.

En ce qui concerne la première série, les six sauces ont été préparées chez Engelhard et envoyées à Montréal. Ces sauces sont fabriquées à partir de deux suspensions de kaolin différentes, l'une à base d'un kaolin délaminé (Nuclay), l'autre à base de Lustra. Elles contiennent toutes la même quantité de carbonate de calcium (Hydrocarbon 90, voir tableau 2.1). Trois épaississants, la CMC Finfix 5, l'Alco L283 et l'Alco L289 ont été également utilisés. Enfin, elles contiennent un latex commercial non-ionique à base d'un copolymère de styrène-butadiène (Genflo 50, Gencorp) ou un latex à base de polymère acrylique (Acronal S504, Basf Corporation, USA)). Celles-ci contiennent éventuellement un peu de polyacrylate neutre de faible masse moléculaire jouant le rôle de dispersant (Colloid 211, Rhône-Poulenc, USA). Quelques propriétés physiques des pigments et des épaississants sont données aux tableaux 2.1 et 2.2 du paragraphe 2.1.1. Les formulations des sauces sont présentées au tableau 2.5. Le pourcentage solide massique est constant et égal à 65,6 % (ce qui correspond a une fraction volumique en solide égale à 34,6 %) et le pH a été ajusté à 8,5 pour chaque formulation. Les formulations ont été déterminées de façon à obtenir des propriétés en écoulement différentes et plus particulièrement de façon à étudier l'influence des latex et des épaississants sur ces propriétés.

comme la 9c le pigment de référence a une concentration massique totale en solide égale à 54%. Le pH de chaque formulation a été ajusté à 9.

2.2 Appareillages et tests

2.2.1 Tests rhéologiques à l'aide des rhéomètres de laboratoire

Les tests rhéologiques ont été effectués sur les suspensions de kaolins et les sauces de couchage décrites aux paragraphes précédents. Ces deux types de suspensions sont des matériaux très complexes et leur comportement rhéologique dépend du temps et de l'histoire mécanique qu'elles ont subie. Afin de pouvoir comparer les propriétés des différentes suspensions entre elles, il est par conséquent très important de réaliser les tests à partir d'un état de structure donné, comme l'ont mis en évidence Jogun et al. (1996). C'est pourquoi nous précisons, pour chaque test rhéologique décrit dans ce paragraphe, le préconditionnement imposé à l'échantillon.
Tous les tests rhéologiques ont été effectués à une température contrôlée égale à 25°C. Les mesures sont reproductibles à ±15%.

Tests rhéologiques en cisaillement simple et en régime permanent

L'écoulement en cisaillement simple est défini à partir d'un fluide contenu entre deux plaques parallèles infinies. Une plaque est fixe, l'autre se déplace à la vitesse V suivant une seule direction. Les composantes de la vitesse sont (V_x, V_y, V_z). La vitesse de cisaillement est définie par:

$$\dot{\gamma}_{yx} = \frac{dV_x}{dy}$$

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_{\infty} h(t)$$

avec $\dot{\gamma}_{\infty}$ vitesse de cisaillement constante et la fonction h(t) qui a pour valeur h(t)= 0 si t < 0 et h(t)= 1 si t > 0. L'échantillon est donc soumis à une déformation croissante. La contrainte de cisaillement est fonction du temps et est définie par:

$$\sigma_{yx}^{+}(t) = -\eta^{+}(t, \dot{\gamma}_{\infty})\dot{\gamma}_{\infty}$$

Le test d'accroissement de contrainte a été effectué avec les géométries couette et double-couette à l'aide des rhéomètres à déformation imposée Bohlin VOR et ARES. Ce test rhéologique est utilisé pour tenter de cerner le comportement de l'échantillon lors d'un démarrage, c'est-à-dire au moment où les interactions entre les particules sont modifiées. Sur le VOR, on impose à l'échantillon, avant le test, une déformation de 20% à une fréquence de 30 Hz pendant 20 mn. Au bout de 20 mn de repos, on effectue le test d'accroissement des contraintes en soumettant l'échantillon à une vitesse de déformation constante égale à $1{,}85.10^{-2}s^{-1}$. Sur l'ARES, l'échantillon est soumis à une vitesse de cisaillement égale à $200s^{-1}$ pendant 180s. Au bout de 30 mn, on effectue le test d'accroissement des contraintes en soumettant l'échantillon à une vitesse de déformation constante égale à $2.10^{-2}s^{-1}$. Nous n'avons pas fait subir aux échantillons de précisaillement avant les tests d'accroissement des contraintes effectués sur l'ARES à une vitesse de déformation égale à $200s^{-1}$.

Tests rhéologiques en cisaillement sinusoïdal

L'écoulement en cisaillement sinusoïdal est produit par un mouvement oscillatoire où la vitesse de déformation correspond à une fonction sinusoïdale. Par définition, pour respecter le régime linéaire, l'amplitude d'oscillation doit être faible pour que les

propriétés ne soient pas fonction de la déformation. En cisaillement sinusoïdal, les fonctions rhéologiques sont les suivantes:

viscosité complexe

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = -\sigma_{yx}^0 / \dot{\gamma}^0$$

avec

$$\dot{\gamma}(t) = \mathrm{Re}\left[\dot{\gamma}^0 e^{i\omega t}\right]$$

et

$$\sigma_{yx}(t) = \mathrm{Re}\left[\sigma_{yx}^0 e^{i\omega t}\right]$$

Le préfixe Re signifie la partie réelle de l'argument contenu à l'intérieur des crochets. Les valeurs σ_{yx}^0 et $\dot{\gamma}^0$ représentent l'amplitude complexe des quantités $\sigma_{yx}(t)$ et $\dot{\gamma}(t)$ respectivement. η' est la partie réelle de la viscosité complexe associée à la dissipation d'énergie. η'', la partie imaginaire de la viscosité complexe, représente le caractère élastique du fluide et est associé à l'emmagasinage d'énergie par le système.

modules complexes

Le même concept peut être traité en terme de module complexe G^*, défini par la relation suivante:

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

où G', le module élatique, est égal à $G'=\omega\eta''$ et G'', le module de perte, est égal à $G''=\omega\eta'$.

de pression, localisés de part et d'autre de l'orifice. Cette localisation permet d'accéder directement à la pression qui règne dans chaque réservoir puisque l'écoulement y est rampant. On suppose en fait que la chute de pression dans les réservoirs est négligeable.

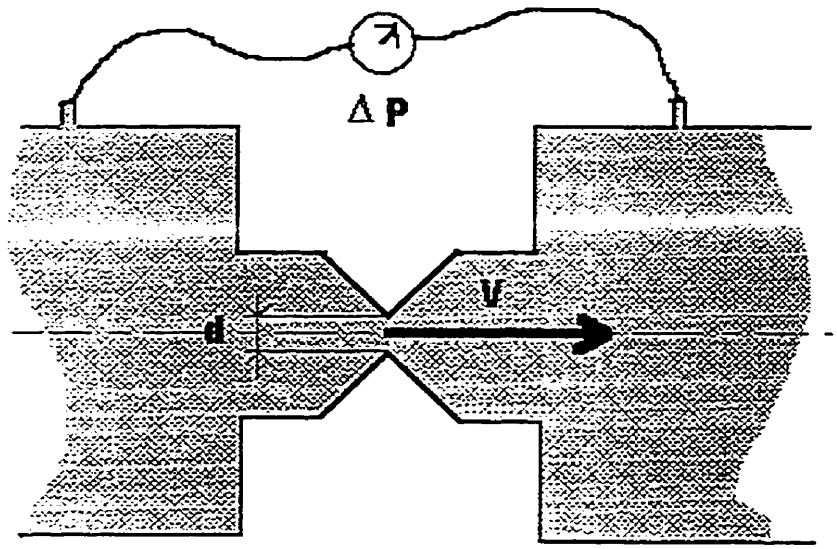


Figure 2.1: Schéma du rhéomètre à orifice.

Le fluide est mis en mouvement à l'aide d'un système de pistons hydrauliques. Le circuit hydraulique qui contrôle le déplacement des pistons a été spécialement choisi pour assurer des débits très stables. La vitesse des pistons est contrôlée par des capteurs de déplacements localisés dessus. On obtient des fluctuations de vitesse inférieures à 1% dans la plage considérée (0,6 mm/s à 16 mm/s). Le mouvement est réversible ce qui rend possible l'utilisation du même fluide pour plusieurs essais consécutifs. On obtient une bonne stabilité de la chute de pression sur une grande plage de déplacement des pistons.

Les capteurs de pression sont absolus. La précision selon la gamme de pression mesurée est de ±0,25%.

Le problème majeur reste justement la précision des capteurs compte tenu des faibles différences de pression mesurées. Des capteurs différentiels seraient donc souhaitables.

Courbe de calibration pour les fluides purement visqueux

fluides newtoniens

Della Valle et al. (1998) ont résolu numériquement l'écoulement à travers l'orifice pour des fluides purement visqueux. Les résultats de la simulation numérique obtenus avec le logiciel Poly2D ont été validés en les comparant aux données expérimentales de fluides newtoniens de viscosité variable. Les courbes classiques de chute de pression en fonction du débit ont été représentées sous la forme du nombre d'Euler (autrement appelé coefficient de chute de pression et noté alors Cp) en fonction du nombre de Reynolds. On rappelle que ces nombres adimensionnels ont pour expressions respectives:

$$\mathrm{Re} = \frac{\rho v_0 d_0}{\eta}$$

$$Eu = Cp = \frac{\Delta P}{\frac{1}{2}\rho v_0^2}$$

La courbe de calibration obtenue par simulation numérique est représentée à la figure 3.28 avec les données expérimentales relatives à une huile newtonienne. Les résultats peuvent s'exprimer simplement sous la forme:

$$C_p = \frac{41{,}8}{\mathrm{Re}} + 1{,}7 \tag{17}$$

On peut distinguer deux régimes. A faible nombre de Reynolds (Re<10), l'écoulement est purement laminaire et donc contrôlé par les effets visqueux. La chute de pression augmente quand la viscosité du fluide augmente. Pour des nombres de Reynolds plus élevés (Re>100), l'écoulement est dominé par l'inertie et la chute de pression est indépendante de la viscosité et du nombre de Reynolds. La plus faible valeur du nombre d'Euler est égale à 1,7 et est atteinte pour des Reynolds de l'ordre de 100.

fluides rhéofluidifiants

De la même manière, on a déterminé par simulation numérique les chutes de pression pour des fluides en loi de puissance aux caractéristiques rhéologiques données (indice m et n de la loi de puissance). De nouvelles courbes ont été obtenues en utilisant en abscisse un nombre de Reynolds généralisé Re_g, et en supposant que la vitesse de déformation est proportionnelle à v/d. Le nombre de Reynolds généralisé est défini par:

$$\mathrm{Re}_g = \frac{\rho v_0 d_0}{m\left(v_0 / d_0\right)^{n-1}}$$

Ces courbes sont semblables à celles obtenues avec les fluides newtoniens mais sont décalées et le décalage dépend de l'indice de la loi de puissance. D'après le concept de Metzner-Otto (1957), une courbe unique peut être obtenue en utilisant une vitesse de déformation effective définie par:

$$\dot{\gamma}_{eff} = \frac{k_S v_0}{d_0}$$

k_S est la constante de proportionnalité qui dépend de la géométrie de l'écoulement.

Chapitre 3: Présentation des résultats

3.1 Rhéologie des suspensions kaolins / épaississants / eau

Dans les deux premiers paragraphes sont présentées certaines propriétés rhéologiques des suspensions à base de Nuclay et de Miragloss 91, contenant différentes proportions d'épaississant cellulosique (CMC Finfix 5), ou de polymère associatif (Alco L283). Dans le troisième paragraphe, on interprète les observations faites et les différences constatées entre les deux types de suspensions étudiées.

3.1.1 Suspensions à base de Nuclay

Les formulations de la première série de suspensions sont données au tableau 2.3 du paragraphe 2.1.1. Les suspensions préparées ont une concentration totale massique en solide égale à 65%. Elles contiennent un kaolin délaminé, le Nuclay (tableau 2.1).

Tests en cisaillement sinusoïdal

La figure 3.1 montre les viscosités complexes η^* en fonction de la fréquence ω pour les suspensions à base de Nuclay. Ces courbes ont été obtenues dans la zone de viscoélasticité linéaire. Cette figure montre globalement l'influence des polymères sur la viscosité complexe et amène plusieurs observations. On observe que, quelque soit l'épaississant ajouté (CMC Finfix 5 ou Alco L283), la viscosité augmente par rapport à la suspension sans épaississant sur la gamme de fréquence considérée. La viscosité augmente d'autant plus que la concentration en épaississant est grande. La viscosité diminue fortement lorsque l'on augmente la fréquence d'oscillation. Cette nature rhéofluidifiante des suspensions résulte principalement de la destruction de la structure floculée par le cisaillement et de l'orientation des domaines formés par les particules de

kaolin. Enfin, les augmentations observées sont plus importantes avec l'épaississant associatif, l'Alco L283, qu'avec l'épaississant cellulosique, la CMC Finfix 5. Ainsi pour la suspension NCMC-0,6, la viscosité est multipliée par un facteur de l'ordre de 10 par rapport à la suspension sans épaississant. Pour les suspensions NCMC-1,6 et NL283-0,4, la viscosité est multipliée par un facteur de l'ordre de 100. Enfin, pour la suspension NL283-0,8 (concentration en épaississant deux fois plus faible que dans la suspension NCMC-1,6), le facteur est de l'ordre de 400.

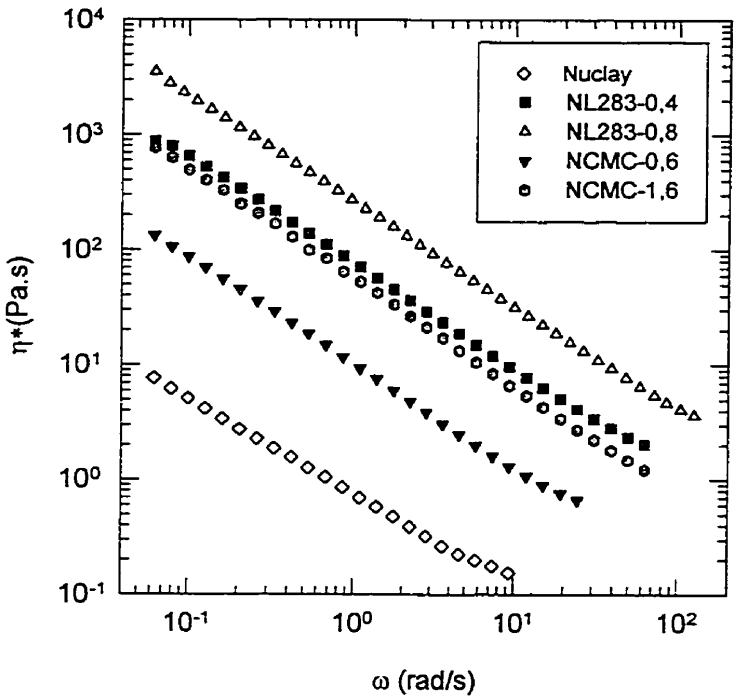


Figure 3.1: Courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Nuclay obtenues à l'aide du Bohlin CVO.

Les figures 3.2 et 3.3 et le tableau 3.1 présentent les résultats des tests de balayage en déformation à une fréquence de1 Hz et de balayage en fréquence dans la zone linéaire pour les suspensions à base de Nuclay et de CMC Finfix 5. Les résultats relatifs aux suspensions à base de Nuclay et d'Alco L283 sont donnés aux figures 3.4 et 3.5 et au tableau 3.2.

Sur la figure 3.2, les courbes des modules G′ et G′′ pour les suspensions contenant de la CMC Finfix 5 sont présentées en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence de 1 Hz. La première constatation est que le module élastique G′ est toujours considérablement supérieur au module visqueux G′′. Les suspensions ont le comportement typique d'un solide viscoélastique comme l'ont montré Carreau et al. (1991). Pour les deux concentrations de CMC envisagées, G′ est supérieur à G′′ d'un facteur dix environ. Les modules élastique et visqueux des suspensions contenant un épaississant sont nettement supérieurs aux modules élastique et visqueux des suspensions n'en contenant pas. Enfin, G′ et G′′ augmentent avec la concentration en épaississant CMC Finfix 5.

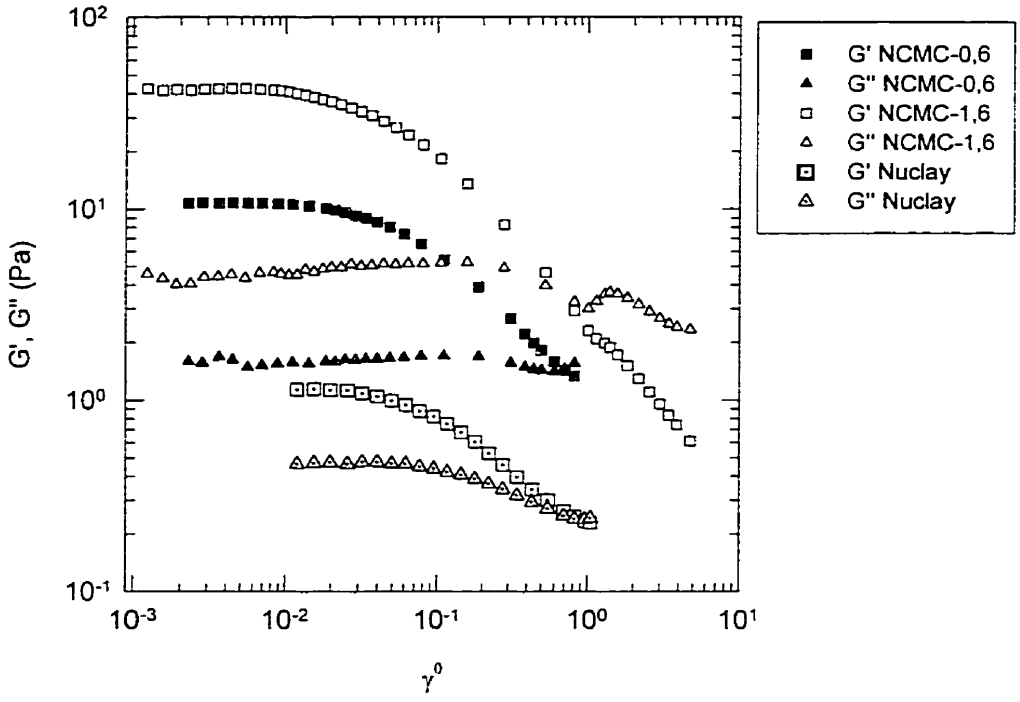


Figure 3.2: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour les suspensions NCMC-0,6 et NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.

Un autre point important à relever sur cette figure est l'étendue du domaine linéaire. En effet, pour de faibles déformations, on observe que le module élastique est d'abord

constant. Celui-ci décroît ensuite lorsque la déformation augmente. On a donc un comportement viscoélastique non linéaire comme l'ont déjà mis en évidence Engström et Rigdahl (1991). Nous avons choisi, pour caractériser la limite du domaine linéaire, de définir une déformation critique γ_c. Elle correspond à la déformation pour laquelle le module élastique est égal à 95% de la valeur du module au plateau.

Le tableau 3.1 donne les valeurs des modules G′ et G′′ dans la zone linéaire, du rapport G′′/ G′, de la déformation critique et de l'énergie de cohésion pour les suspensions à base de Nuclay et de CMC Finfix 5. Rappelons que l'énergie de cohésion est le travail qu'il faut fournir pour casser la structure élastique (Aubry et al. (1997)). On observe que l'étendue du domaine linéaire diminue lorsque la concentration en polymère augmente, comme l'ont montré Engström et Righdal (1991). Le rapport de la valeur plateau du module visqueux sur la valeur plateau du module élastique diminue quand on ajoute la CMC Finfix 5. Enfin, l'énergie de cohésion augmente quand la concentration en CMC Finfix 5 augmente.

Tableau 3.1: Module élastique G′, module visqueux G′′, G′′/G′ (dans la zone linéaire) déformation critique γ_c et énergie de cohésion E_c pour les suspensions à base de Nuclay et de CMC Finfix 5.

suspension	G′ (Pa)	G′′ (Pa)	G′′/ G′	γ_c (%)	$E_c=0,5\gamma_c^2G'$ (mJ/m^3)
Nuclay	1,12	0,49	0,44	3.7	0,77
NCMC-0,6	10,7	1,7	0,17	1,7	1,55
NCMC-1,6	42.7	5	0,12	1,2	3,08

La figure 3.3 présente l'évolution des modules G′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions contenant la CMC Finfix 5. Ces courbes ont été obtenues dans la zone de viscoélasticité linéaire.

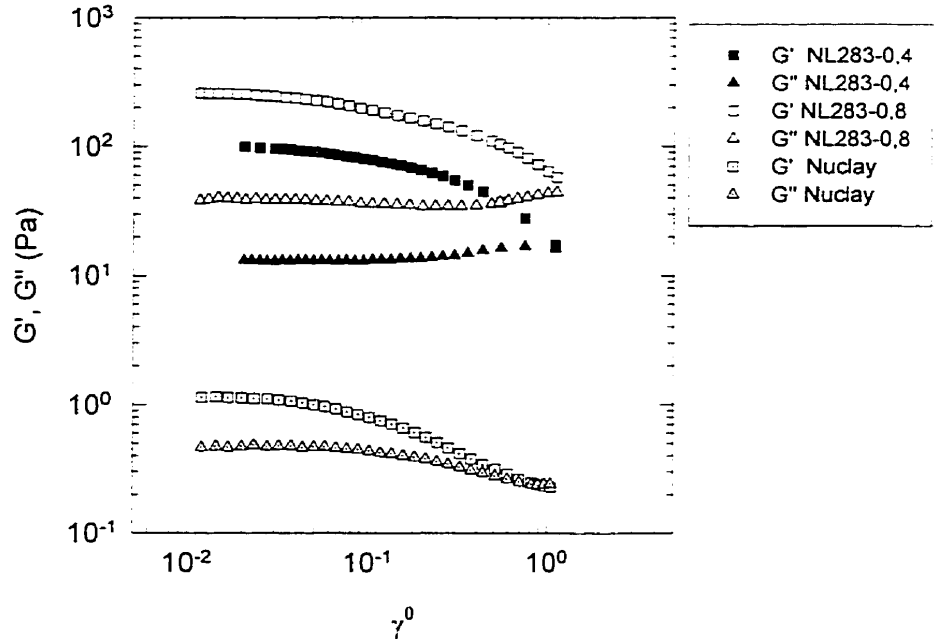


Figure 3.4: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz, pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 obtenues à l'aide Bohlin CVO.

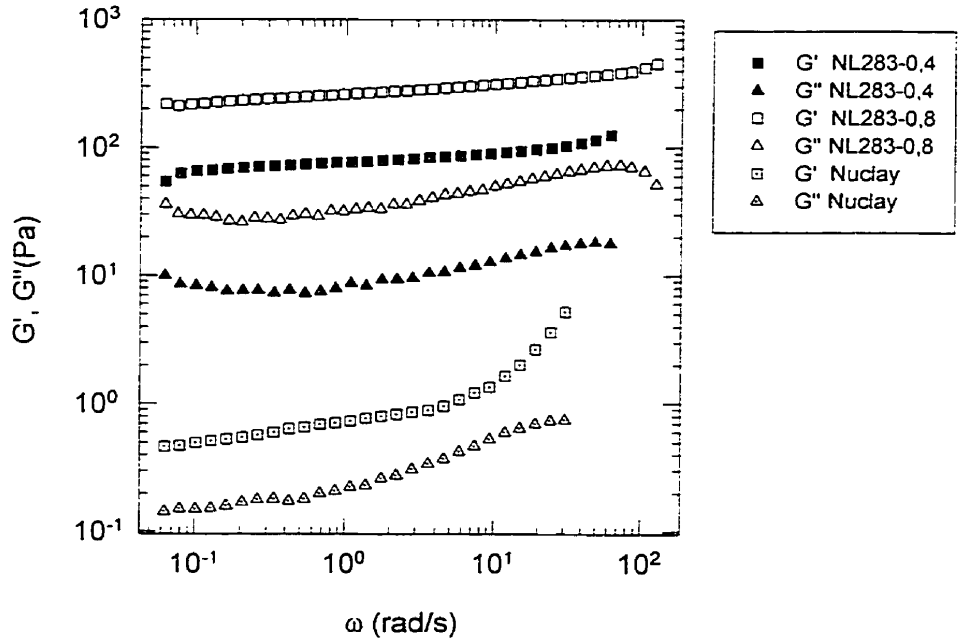


Figure 3.5: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.

On observe qualitativement les même tendances qu'avec la CMC Finfix 5 en ce qui concerne l'allure des courbes et leurs positions relatives quand on compare la suspension sans ajout d'épaississant avec les suspensions avec ajout.

Le tableau 3.2 donne les valeurs des modules G′ et G′′ dans la zone linéaire, du rapport G′′/G′, de la déformation critique γ_c et de l'énergie de cohésion E_c pour les suspensions à base de Nuclay contenant de l'Alco L283.

Tableau 3.2: Module élastique G′, module visqueux G′′, G′′/ G′ (dans la zone linéaire) déformation critique γ_c et énergie de cohésion E_c pour les suspensions à base de Nuclay et d'Alco L283.

suspension	G′ (Pa)	G′′ (Pa)	G′′/G′	γ_c (%)	$E_c=0,5\gamma_c^2G'$ (mJ/m^3)
Nuclay	1,12	0,49	0,44	3,7	0,77
NL283-0,4	107	13,5	0,13	2,6	36,2
NL283-0,8	259	40,05	0,15	1,6	33,2

La transition entre les zones linéaires et non-linéaires se fait, pour les suspensions contenant de l'Alco L283, à des déformations critiques supérieures à celles des suspensions contenant de la CMC Finfix 5. L'augmentation des modules élastiques et visqueux par rapport à la suspension sans épaississant est beaucoup plus importante pour les suspensions avec ajout d'Alco L283 qu'avec ajout de CMC Finfix 5. Si l'on compare les suspensions NCMC-1,6 et NL283-0,8, on observe un module élastique six fois plus élevé dans le cas de l'Alco L283, pour une concentration deux fois plus faible en polymère. Le rapport G′′/G′ est pratiquement constant lorsque l'on double la concentration en polymère associatif. L'énergie de cohésion des suspensions contenant l'épaississant associatif est considérablement supérieure à l'énergie de cohésion des suspensions contenant l'épaississant cellulosique. Elle ne dépend pas de la concentration

en polymère associatif dans le domaine de concentration étudié. L'énergie de cohésion de la suspension NL283-0,8 est dix fois plus élevée que celle de la suspension NCMC-1,6.

Les figures 3.6 et 3.7 comparent les tangentes de l'angle de perte en fonction de la fréquence pour la première série de suspensions. Ces courbes ont été obtenues dans la zone de viscoélasticité linéaire. On constate que, quelque soit l'épaississant, l'angle de perte des suspensions contenant un épaississant est inférieure à celui des suspensions n'en contenant pas. Ces suspensions ont donc un caractère élastique non négligeable par rapport au caractère visqueux. D'autre part, le caractère élastique augmente légèrement avec la concentration en CMC Finfix 5, alors que celui-ci est presque constant avec la concentration en Alco L283.

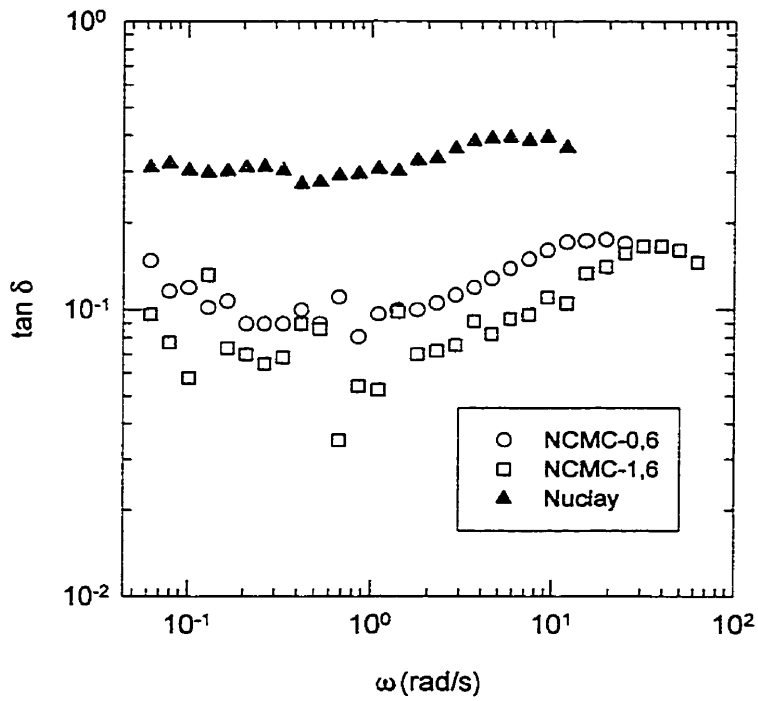


Figure 3.6: Courbes des tan δ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NCMC-0,6 et NCMC-1,6 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.

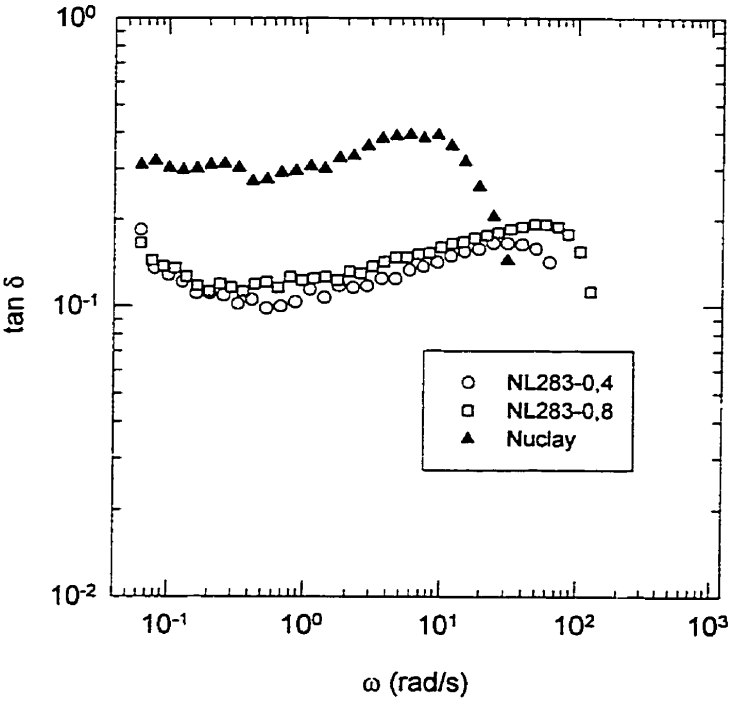


Figure 3.7: Courbes des tan δ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 obtenues à l'aide du Bohlin CVO.

Cohérence des résultats

Toutes les courbes précédentes, obtenues sur le rhéomètre à contrainte imposée Bohlin CVO sont reproductibles. Afin de s'assurer de la concordance des résultats en changeant de rhéomètre, nous avons fait des tests en mode oscillatoire à l'aide du rhéomètre à contrainte imposée Rheometrics SR-5000, pour l'échantillon NCMC-1,6. Les résultats sont reportés aux figures 3.8 et 3.9. Globalement, les résultats obtenus à l'aide des deux rhéomètres sont cohérents. On note cependant encore une certaine dispersion dans les mesures de G'' en fonction de la fréquence relatives à la suspension NCMC-1,6. Cela peut être attribué à une mauvaise homogénéité de la suspension.

Tests en cisaillement simple en régime non permanent

La figure 3.10 présente une courbe où les effets d'hysteresis dus à la thixotropie sont importants. Cette courbe, obtenue à l'aide du rhéomètre à déformation imposée (Bohlin VOR), pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8, présente un balayage ascendant puis descendant en vitesse de cisaillement allant de $1{,}85.10^{-3}$ s^{-1} à 400 s^{-1} puis de 400 s^{-1} à $1{,}85.10^{-3}$ s^{-1}. Notons que le niveau de viscosité mesuré lors de la montée en vitesse de cisaillement est supérieur à celui de la courbe de descente, tel que prévu pour un fluide thixotrope (Triantafillopoulos et al.(1996).

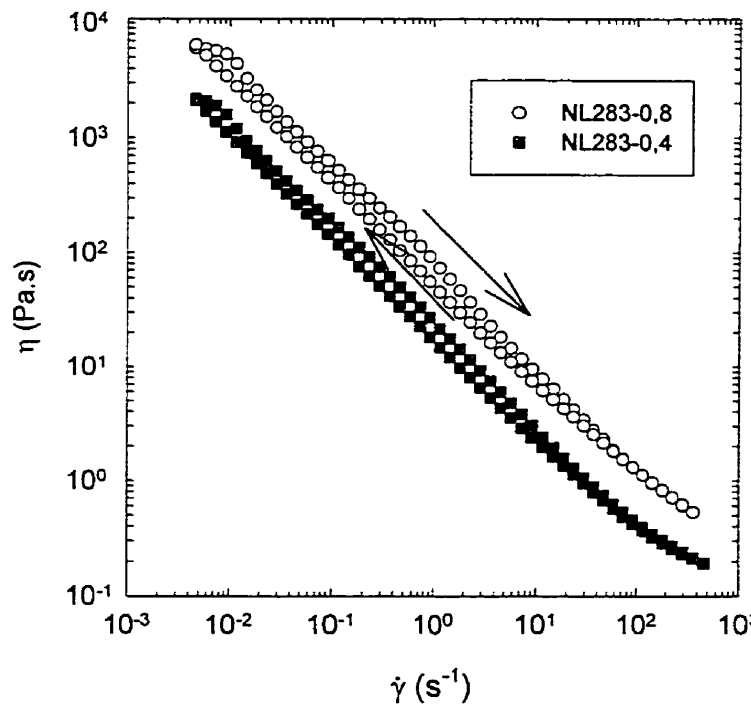


Figure 3.10: Courbes rhéologiques obtenues en effectuant un balayage ascendant puis descendant de vitesse de cisaillement pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8, obtenues à l'aide du Bohlin VOR.

Les résultats des tests d'accroissement de contrainte sont présentés aux figures 3.11 à 3.15. Deux séries de tests ont été réalisés, des tests à vitesse de cisaillement élevée égale à 200 s^{-1} (figures 3.11 et 3.12) et des tests à vitesse de cisaillement très faible égale à $2.10^{-3}s^{-1}$ ou à $1{,}85.10^{-3}\ s^{-1}$ (figures 3.13, 3.14 et 3.15) .

Les figures 3.11 et 3.12 montrent l'ordre de grandeur des temps nécessaires pour atteindre un régime stationnaire. Il s'agit de mesures de contraintes prises sur le rhéomètre à déformation imposée, l'ARES, lorsque l'échantillon est soumis soudainement à une vitesse de cisaillement égale à 200 s^{-1}. On a reporté respectivement sur les figures 3.11 et 3.12 la contrainte et la contrainte normée par sa valeur à l'équilibre en fonction de la déformation égale à $\gamma = \dot{\gamma}_{\infty} t$. On peut voir que la contrainte atteint très rapidement un état d'équilibre pour les suspensions contenant la CMC Finfix 5 (γ de l'ordre de 100 ce qui correspond à un temps de 0,5s). Par contre, l'équilibre pour les suspensions contenant de l'Alco L283 n'est atteint qu'au bout d'environ 50 s pour la suspension NL283-0,4 et d'environ 200 s pour la suspension NL283-0,8. On observe à la figure 3.12 que les pics d'accroissement de contrainte relatifs aux suspensions contenant de la CMC Finfix 5 sont beaucoup moins grands que ceux relatifs aux suspensions contenant de l'Alco L283. Il est important de mentionner à ce stade que les temps nécessaires à l'obtention d'un régime permanent sont beaucoup plus longs que les temps caractéristiques associés au procédé de couchage. Par conséquent, l'écoulement dans le procédé est toujours en régime transitoire.

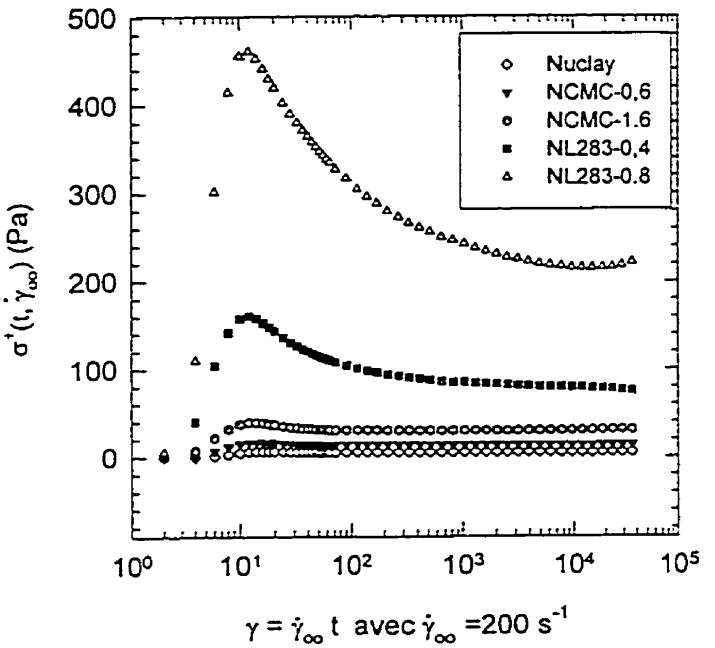


Figure 3.11: Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour la première série de suspensions soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à 200 s^{-1} mesurée sur l'ARES.

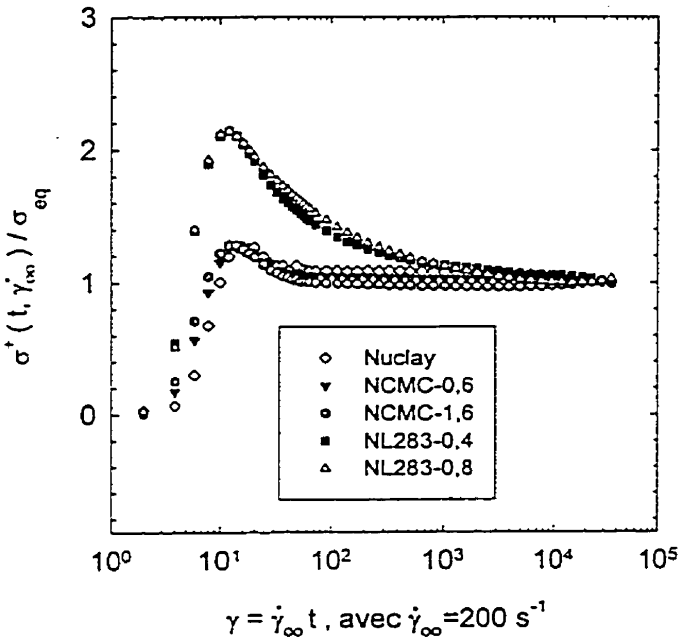


Figure 3.12: Evolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour la première série de suspensions soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à 200 s^{-1} mesurée sur l'ARES.

De plus, les tests d'accroissement de contrainte pour les échantillons contenant de la CMC n'ont pu être réalisés à l'aide du Bohlin VOR qui n'est pas assez sensible pour de tels niveaux de concentration. Nous avons donc réalisé ces tests sur le rhéomètre ARES. Cela nous a permis de comparer les résultats obtenus à ceux obtenus à l'aide du Bohlin VOR, pour les suspensions contenant de l'Alco L283. Les courbes sont données à la figure 3.14.

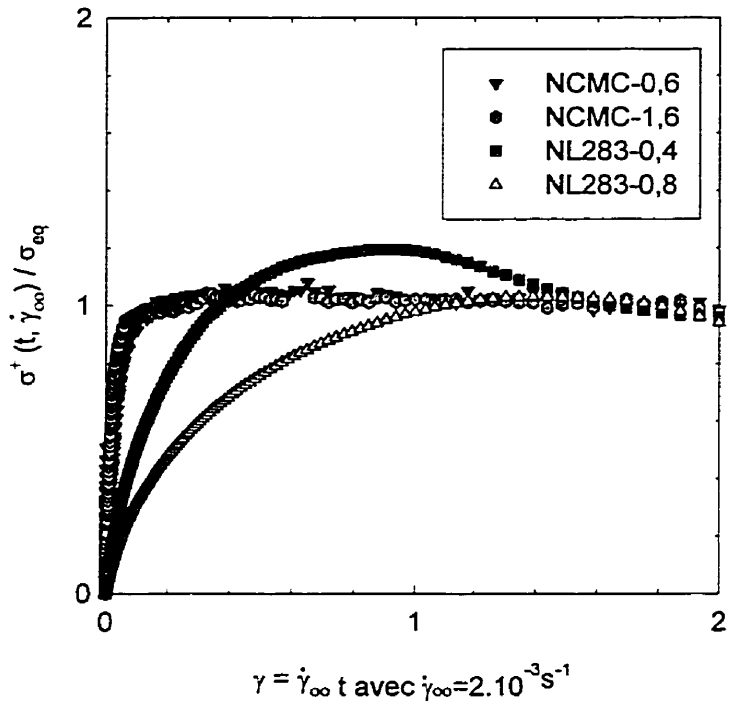
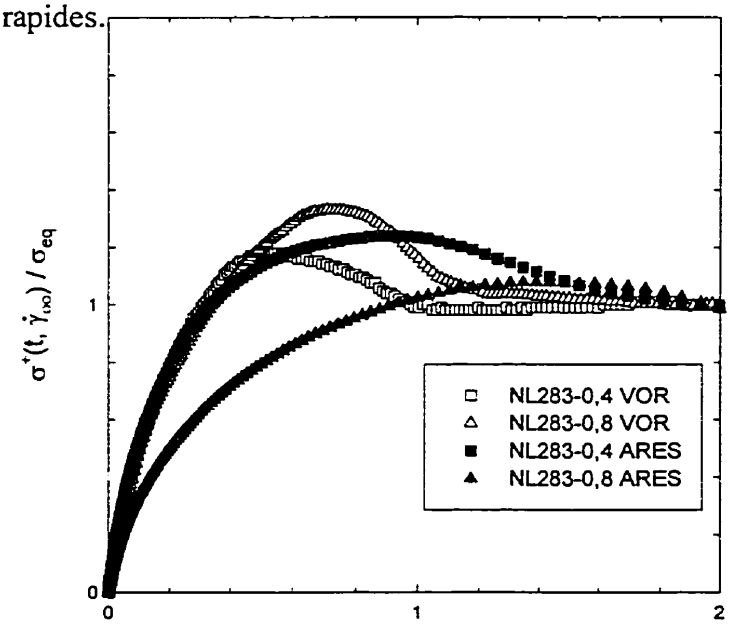


Figure 3.14: Evolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les suspensions à base de Nuclay soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à 2.10^{-3} s^{-1}, mesurée sur le ARES.

La comparaison entre les courbes des figures 3.12 et 3.14 montre que les temps pour atteindre un état d'équilibre sont plus longs lorsque l'échantillon est soumis à une faible vitesse de cisaillement. On observe que la contrainte atteint très rapidement un état d'équilibre pour les suspensions avec la CMC Finfix 5 (γ de l'ordre de 0,2 ce qui correspond à un temps de 100 s). Par contre, l'équilibre pour les suspensions contenant de l'Alco L283 n'est atteint qu'au bout de plus de 1000 s. Seule la courbe relative à la

suspension NL283-0,8 présente un pic marqué sur la courbe d'accroissement des contraintes. Ces tests montrent que les suspensions sont thixotropes. Cette nature thixotropique est de toute évidence liée à la microstructure des suspensions, comme l'ont montré Triantafillopoulos et al. (1996).

La figure 3.15 compare les tests réalisés à l'aide du ARES à des vitesses de déformation égales à 2.10^{-3} s^{-1} avec ceux réalisés à l'aide du Bohlin VOR à $1,85.10^{-3}$ s^{-1}. On observe un décalage entre les résultats très marqué. Le décalage entre les valeurs des contraintes n'est probablement pas dû au fait que les vitesses de cisaillement utilisées ne sont pas les mêmes. En réalisant ces expériences au laboratoire, on a remarqué que les résultats obtenus sur l'ARES étaient beaucoup plus reproductibles que ceux obtenus sur le VOR, ce qui est normal puisque l'ARES est plus approprié que le VOR pour faire des mesures en régime transitoire. En effet, le moteur de l'ARES a été construit pour assurer des démarrages très rapides.



$\gamma = \dot{\gamma}_\infty t$ avec $\dot{\gamma}_\infty = 1,85.10^{-3}$ (VOR) ou $\dot{\gamma}_\infty = 2.10^{-3}$ (ARES)

Figure 3.15: Evolutions de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les suspensions NL283-0,4 et NL283-0,8 soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à $1,85.10^{-3}$ s^{-1} et à une vitesse de déformation égale à 2.10^{-3} s^{-1}, mesurées respectivement sur le Bohlin VOR et sur le ARES.

3.1.2 Suspensions à base de Miragloss 91

Dans ce paragraphe, nous reprenons l'étude réalisée dans le paragraphe précédent avec un autre kaolin délaminé naturellement, le Miragloss 91, dont la distribution de taille des particules est beaucoup plus fine et étroite, tel que l'on peut en juger au tableau 3.1. Les formulations de la deuxième série de suspensions sont données au tableau 2.4 du paragraphe 2.1.1. Les suspensions préparées ont une concentration totale massique en solide égale à 65%. Elles contiennent un kaolin, le Miragloss 91, un épaississant cellulosique (CMC Finfix 5), ou un épaississant associatif (Alco L283).

Afin de comparer les propriétés rhéologiques de ces suspensions avec celles contenant du Nuclay, nous avons repris deux concentrations en épaississant identiques: 1,6 g sec de CMC Finfix 5 (MCMC-1,6) et 0,4 g sec d'Alco L283 (ML283-0,4) pour 100 g de pigments secs.

Tests en cisaillement sinusoïdal

La figure 3.16 donne les viscosités complexes en fonction de la fréquence ω pour les suspensions à base de Miragloss 91. Sur la figure 3.17, les courbes de modules G' et G'' pour les suspensions à base de Miragloss 91 sont présentées en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence de 1 Hz. La figure 3.18 compare les modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour les suspensions à base de Miragloss 91. Nous avons reporté sur le figure 3.19 les tangentes de l'angle de perte en fonction de la fréquence. Les courbes en fonction de la fréquence ont été obtenues dans la zone de viscoélasticité linéaire.

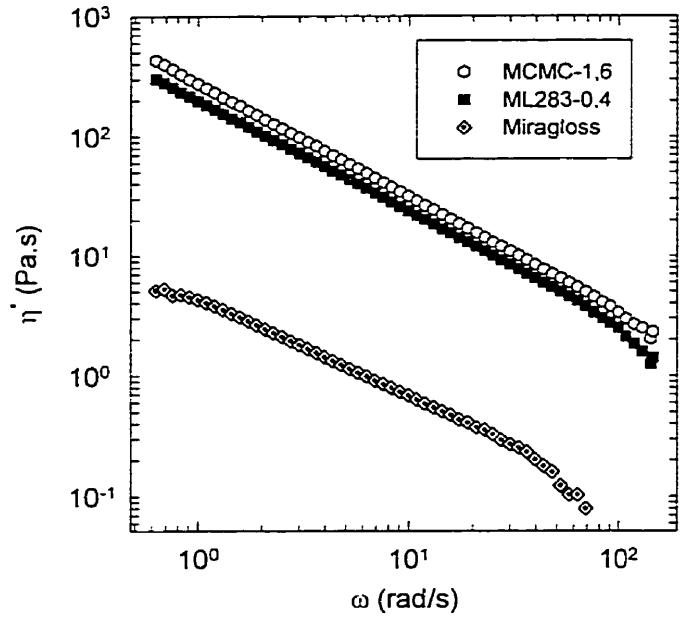


Figure 3.16: Courbes de viscosité complexe en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR5000.

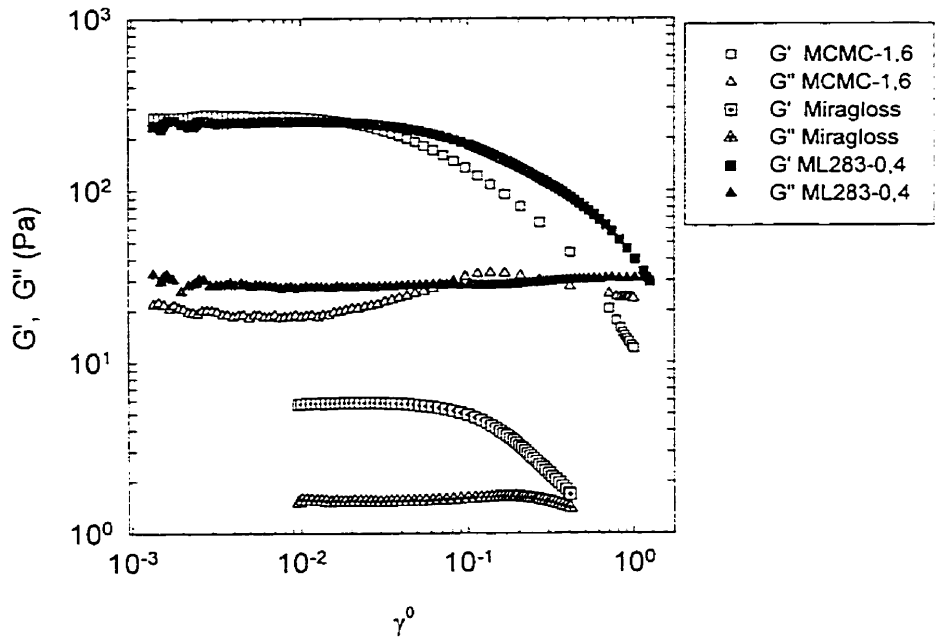


Figure 3.17: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR5000.

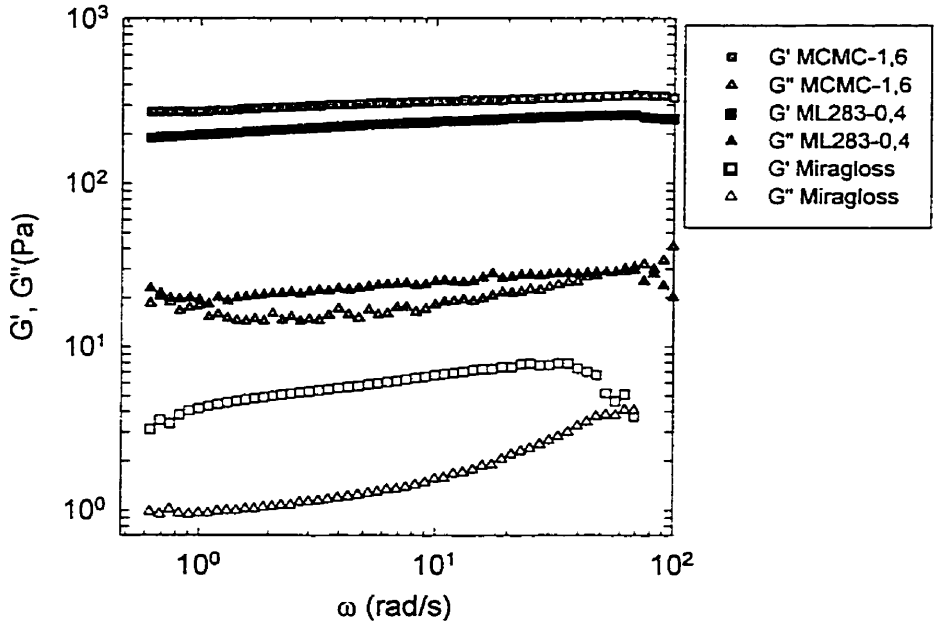


Figure 3.18: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR 5000.

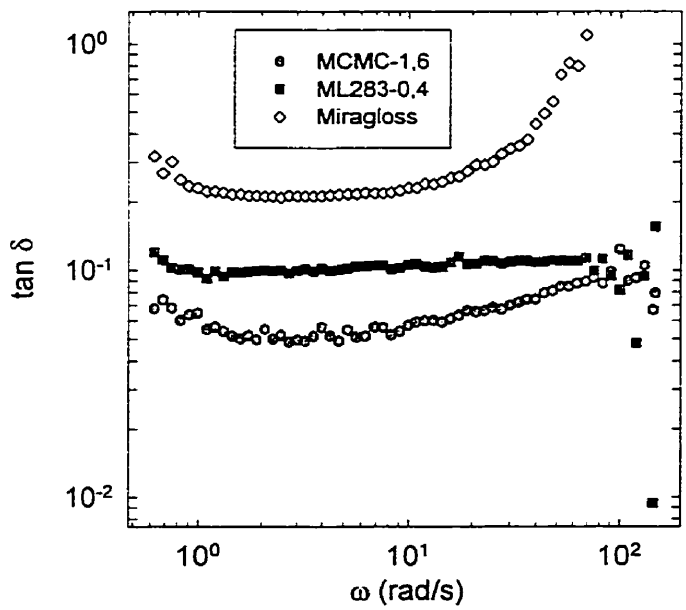


Figure 3.19: Courbes des tan δ en fonction de la fréquence d'oscillation pour les suspensions à base de Miragloss 91 obtenues à l'aide du SR5000.

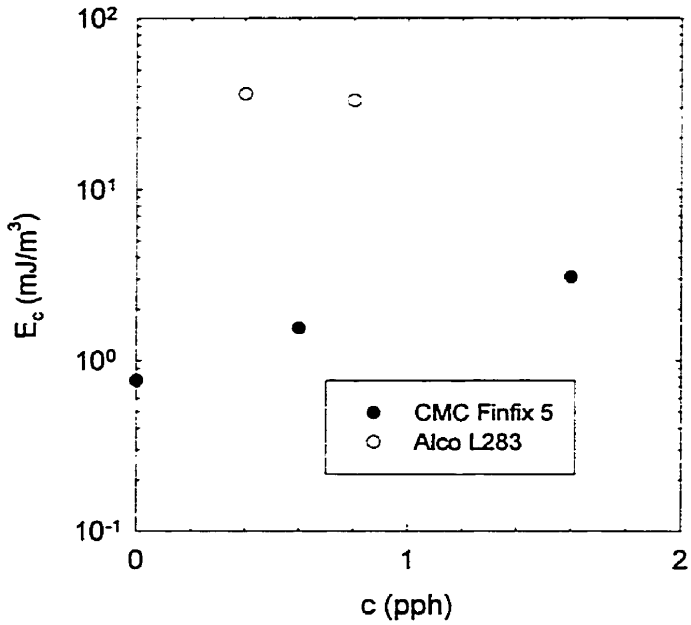


Figure 3.20: Énergies de cohésion pour les suspensions à base de Nuclay.

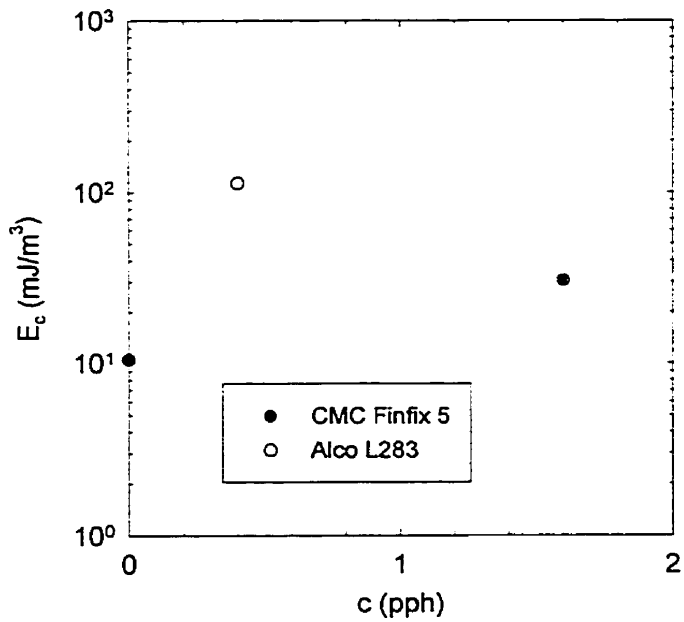


Figure 3.21: Énergies de cohésion pour les suspensions à base de Miragloss 91.

Tests en cisaillement simple en régime non permanent

La figure 3.22 présente les résultats des tests d'accroissement de contrainte pour les suspensions à base de Miragloss 91 réalisés à vitesse de déformation constante égale à 2.10^{-3} s^{-1} sur l'ARES. On a reporté la contrainte normée par sa valeur à l'équilibre en fonction de la déformation égale à $\gamma = \dot{\gamma}_{\infty} t$. Les résultats obtenus sont reproductibles pour la suspension contenant l'Alco L283 et la suspension sans épaississant. Pour la suspension contenant du Finfix 5, les mesures sont assez dispersées.

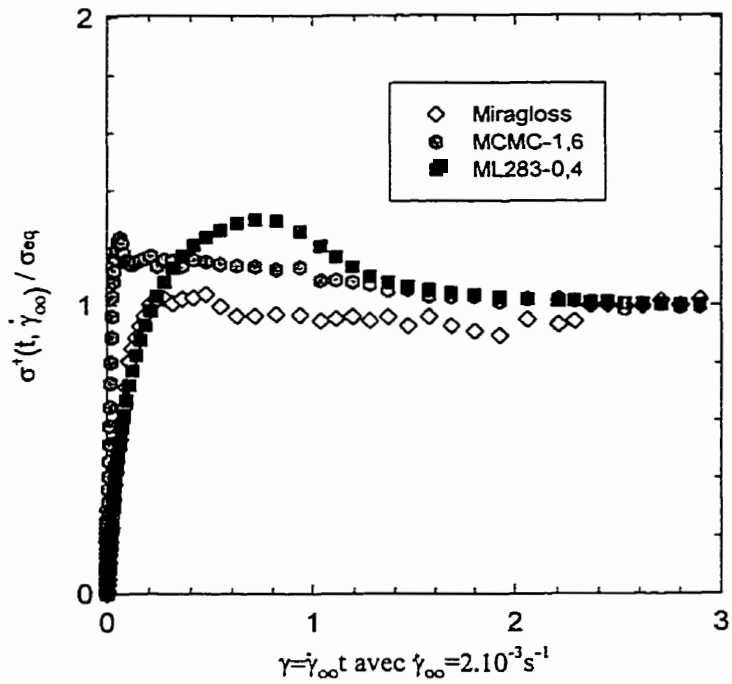


Figure 3.22: Évolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les suspensions à base de Miragloss 91 soumises soudainement à une vitesse de déformation γ égale à 2.10^{-3} s^{-1}, mesurée sur le ARES.

On observe qualitativement les mêmes résultats qu'avec le Nuclay. Pour la suspension avec CMC Finfix 5, la contrainte atteint un état d'équilibre au bout de 100s environ et au bout de plus de 1000s avec l'épaississant associatif.

s'expliquer par une adsorption plus importante de ces chaînes polymères et éventuellement par l'enchevêtrement des polymères qui conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. En ce qui concerne l'étendue du domaine linéaire, celle-ci diminue lorsque le concentration en épaississant augmente, comme l'ont montré Engström et Righdal (1991) et Yziquel et al. (1998).

Différences observées entre les deux polymères

Les principales différences observées entre la CMC Finfix 5 et l'épaississant associatif sont les suivantes :

i) Les augmentations de la viscosité sont plus importantes avec l'Alco L283 qu'avec la CMC Finfix 5.
ii) Les énergies de cohésion des suspensions contenant de l'épaississant associatif sont nettement supérieures à celles des suspensions contenant de l'épaississant cellulosique.
iii) Le domaine d'élasticité linéaire est plus étendu pour l'épaississant associatif (Alco L283, que pour l'épaississant cellulosique (CMC Finfix 5), comme le montrent les valeurs des déformations critiques γ_c (tableaux 3.1 et 3.2).
iv) En régime transitoire, les temps d'établissement du régime permanent relatifs aux suspensions contenant de l'épaississant associatif sont plus grands que ceux relatifs aux suspensions contenant de la CMC Finfix 5. De plus, les pics d'accroissement des contraintes sont plus importants pour l'Alco L283 que pour la CMC Finfix 5.

Remarquons tout d'abord que, pour les concentrations en épaississant étudiées, le régime de dilution des épaississants cellulosique et associatif est très différent compte tenu de la différence entre leur masse moléculaire. En effet, une estimation grossière du paramètre de recouvrement des chaînes $c[\eta]$ (c concentration en polymère utilisée et $[\eta]$ viscosité intrinsèque), indique que les solutions de CMC Finfix 5 sont en régime dilué et qu'il n'y a donc pas d'enchevêtrement entre les chaînes. Par contre, les solutions d'Alco L283 sont

en régime semi-dilué, c'est-à-dire en régime enchevêtré. Cela implique que les interactions entre particules adjacentes peuvent, dans le cas de l'épaississant associatif, se réaliser à travers des enchevêtrements impliquant des chaînes adsorbées et des chaînes du milieu suspendant non adsorbées. De plus, ce polymère étant un polymère associatif hydrophobe, les enchevêtrements physiques précédents peuvent être renforcées par la présence de liaisons réversibles inter-chaînes de nature hydrophobes. Par ailleurs, compte tenu de la masse moléculaire du polymère associatif plus élevée, des pontages de deux ou de plusieurs particules par une seule chaîne ne sont pas exclus (floculation par pontage).

Ces deux phénomènes, enchevêtrements avec liens hydrophobes et éventuellement pontages, peuvent conduire à une énergie de cohésion beaucoup plus élevée que celle attendue dans le cas d'une simple stabilisation stérique, en relation avec la grande déformabilité des chaînes polymères. Lorsque l'on dépasse la déformation critique, on assiste à une perturbation de la microstructure existante au repos. Quand on augmente la concentration en polymère associatif, l'énergie de cohésion reste constante. La structure n'est pas modifiée par l'ajout d'épaississant. On peut penser que les sites disponibles pour la réalisation d'association polymère-pigment ou polymère-polymère sont saturés.

De la même manière, on comprend que la viscosité des suspensions stabilisées stériquement mais présentant en plus des enchevêtrements et éventuellement des pontages, soit plus importante que celle des suspensions caractérisées par une simple stabilisation stérique. Le réseau constitué par l'enchevêtrement des chaînes polymères, pouvant être de surcroît renforcé par la présence de liens hydrophobes entre les chaînes, peut expliquer les temps d'établissement du régime permanent importants pour les polymères associatifs, lors des tests en régime transitoire. Ces suspensions, très organisées, présentent une cinétique de modification de la structure interne. De même, la présence de pics sur les courbes d'accroissement de contrainte est liée à la structure de la suspension (Carreau et al. (1997). On peut penser aussi qu'avant que la structure ne

s'équilibre complètement, il existe des réarrangements structurels. Ces réarrangements sont plus marqués pour les suspensions contenant des chaînes très déformables.

Différences observées entre les deux pigments

Comme le montre le tableau 3.3, la viscosité, les modules élastiques et visqueux, les énergies de cohésion ainsi que le caractère élastique (mesuré par la tangente de l'angle de perte) sont plus importants pour les suspensions à base de Miragloss 91 que pour les suspensions à base de Nuclay. L'étendue du domaine linéaire est inférieure pour la suspension à base de Nuclay que pour la suspension à base de Miragloss 91.

Les propriétés physiques des deux kaolins sont données au tableau 2.1. Le Miragloss 91 présente une taille moyenne de particules plus petite et une distribution de taille plus étroite que le Nuclay. Cela peut expliquer la viscosité et l'élasticité plus élevées des suspensions à base de Miragloss 91, comme l'ont montré Poslinski et al. (1988) pour des suspensions de billes de verre.

De même, à cause de la distribution de taille plus étroite, on peut penser que la microstructure des suspensions à base de Miragloss 91 est uniforme et bien stabilisée. Il faudra donc fournir plus d'énergie pour la casser. Ceci peut expliquer les énergies de cohésion plus élevées pour les suspensions à base de Miragloss 91 que pour les suspensions à base de Nuclay.

3.2 Rhéologie des sauces de couchage industrielles

3.2.1 Première série de sauces de couchage industrielles

Les formulations de la première série de sauces industrielles sont présentées au tableau 2.5 du paragraphe 2.1.2. Les sauces ont une concentration totale massique en solide égale à 65,6%. Elles ont été préparées à partir de deux kaolins (Lustra et Nuclay), de deux latex (Genflo 5086 et Acrynol S504), et de trois épaississants (CMC Finfix 5, Alco L283 et Alco L289). Dans un premier temps, on présente quelques propriétés rhéologiques de ces sauces. On examine ensuite s'il existe un lien entre celles-ci et les propriétés de machinabilité et de rétention d'eau.

Courbes de viscosité

Les courbes de viscosité obtenues à l'aide du Bohlin VOR sont présentées à la figure 3.23. Celles-ci sont presque parallèles. Seule la courbe relative à la sauce NAFF5 présente une tendance vers un plateau à vitesse de cisaillement élevée.

Accroissement des contraintes

Nous avons reporté à la figure 3.24 les contraintes normées par les valeurs à l'équilibre en fonction de la déformation lorsque l'on soumet les échantillons à une vitesse de cisaillement constante égale à $1{,}85.10^{-3}s^{-1}$. On constate que la contrainte réduite augmente plus vite avec la déformation pour les échantillons avec CMC Finfix5 (NAFF5, NGFF5, LGFF5) que pour les échantillons avec épaississant associatif (LG289, NG289, LG283). La déformation nécessaire pour atteindre un régime permanent varie selon les échantillons. Les sauces de couchage LG289, NG289 et LG283 ne présentent pas de pic

Tests en régime oscillatoire

La figure 3.25 montre les modules élastiques et de perte (G′ et G′′) pour les sauces industrielles LGFF5 et LG283. On observe que les modules élastiques sont d'abord constants puis chutent lorsque la déformation augmente. Les modules visqueux sont inférieurs aux modules élastiques d'une décade environ. Seul le module visqueux de la sauce de couchage LGFF5 augmente pour une déformation comprise entre 2% et 10%. Ce phénomène, déjà observé par Yziquel et al. (1998), a été relié au changement de la microstructure induite par l'écoulement. G′′ diminue pour des déformations supérieures. Les valeurs des déformations critiques, déformations pour lesquelles le module élastique est égal à 95% de la valeur du module élastique au plateau , sont d'environ γ_c=1,5% pour LGFF5 (G′ au plateau égal à 180 Pa) et γ_c=2,1% pour LG283 (G′ au plateau égal à 200 Pa). Les énergies de cohésion sont donc égales à 19,4 mJ/m^3 et 45,4 mJ/m^3.

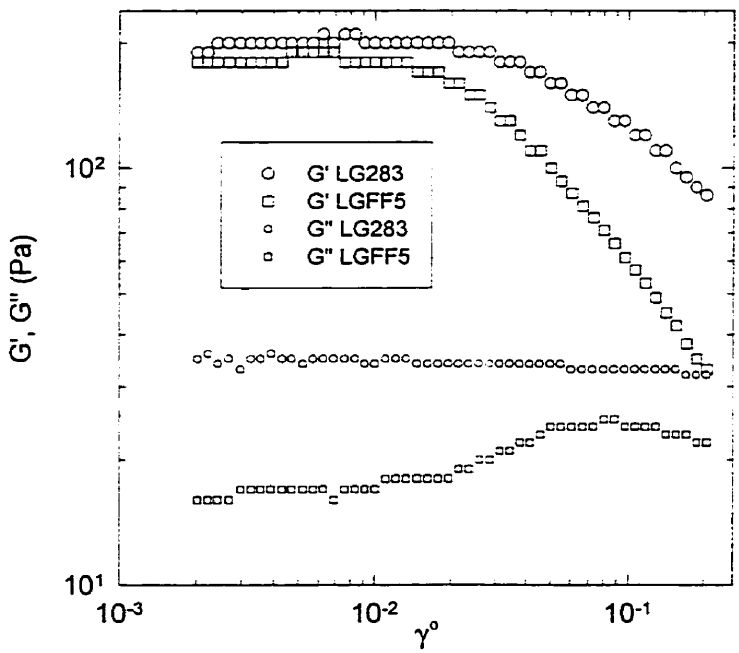


Figure 3.25: Courbes des modules G′ et G′′ en fonction de l'amplitude maximale de déformation pour une fréquence d'oscillation de 1 Hz pour les sauces LGFF5 et LG283 obtenues à l'aide du Bohlin VOR.

Si l'on compare les résultats présentés au tableau 3.4 avec les tests rhéologiques, on constate que:

i) L'ordre relatif des viscosités en cisaillement est le même que l'ordre relatif des viscosités Brookfield.

ii) Il n'existe pas de corrélation entre la viscosité en cisaillement, la viscosité Hercules et les données de rétention d'eau.

iii) Les sauces présentant les montées en contrainte les plus rapides présentent aussi les valeurs de rétention d'eau les plus élevées.

En ce qui concerne les mesures des viscosités en cisaillement simple ou des viscosités Brookfield, on considère que celles-ci sont prises à l'équilibre. Par contre, lorsque l'on détermine les viscosités Hercules et les valeurs de rétention d'eau, le régime permanent n'est pas atteint. Or, comme les sauces contiennent différents types de latex et d'épaississant, elles sont thixotropes. Il est donc normal qu'il n'y ait pas de corrélation entre des mesures faites à l'équilibre et d'autres faites en régime transitoires.

Les résultats des tests d'accroissement des contraintes dépendent de la forme et de la nature des pigments, de la viscosité de la sauce, de sa contrainte seuil et de ses propriétés élastiques. La corrélation entre les valeurs de rétention d'eau et les temps de montée lors des tests d'accroissement des contraintes confirme donc le fait que l'aptitude de la sauce à retenir l'eau est étroitement liée aux interactions entre les constituants de la sauce (Ghosh et al. (1996) .

Différences entre les deux sauces

Dans le but de déterminer si les différences observées entre les deux épaississants (CMC Finfix 5 et Alco L283) dans les suspensions du paragraphe 3. 1 se retrouvent dans les sauces de couchage, on compare à présent les sauces industrielles LGFF5 et LG283. Ces

à cause de la masse moléculaire plus élevée des polymères associatifs (1. 10^6 kg/kmol), des pontages entre deux ou plusieurs particules de pigments ne sont pas exclus.

La floculation par pontage, la présence de liaisons hydrophobes et la grande déformabilité des chaînes polymères peuvent conduire à une énergie de cohésion plus élevée que dans le cas d'une simple stabilisation stérique. On comprend facilement aussi que, si la structure présente une bonne cohésion, elle aura plus tendance à retenir l'eau, d'où la corrélation observée entre les valeurs d'énergie de cohésion et de rétention d'eau. Ces phénomènes peuvent aussi expliquer l'augmentation de la viscosité, des modules et du temps d'établissement du régime permanent lors du test d'accroissement des contraintes.

3.2.2 Deuxième série de sauces de couchage industrielles

Les sauces de couchage industrielles de la deuxième série sont présentées au paragraphe 2.1.2. Nous présentons dans ce paragraphe les courbes de viscosité et les résultats du test d'accroissement des contraintes. Les résultats des mesures effectuées à l'aide du rhéomètre à orifice sont donnés au paragraphe 3.3.3.

Courbes de viscosité

Les courbes de viscosité obtenues à l'aide du Bohlin CVO sont présentées à la figure 3.26. Celles-ci sont globalement parallèles jusqu'à des vitesses de cisaillement égales à environ 10 s^{-1}. Elles présentent une tendance vers un plateau à vitesses de cisaillement plus élevées avec un léger rhéoépaississement pour la sauce de couchage 10c.

cisaillement constante égale à $1{,}85.10^{-3}s^{-1}$. Ces courbes ont été déterminées à l'aide du VOR, l'ARES n'étant pas encore disponible au laboratoire.

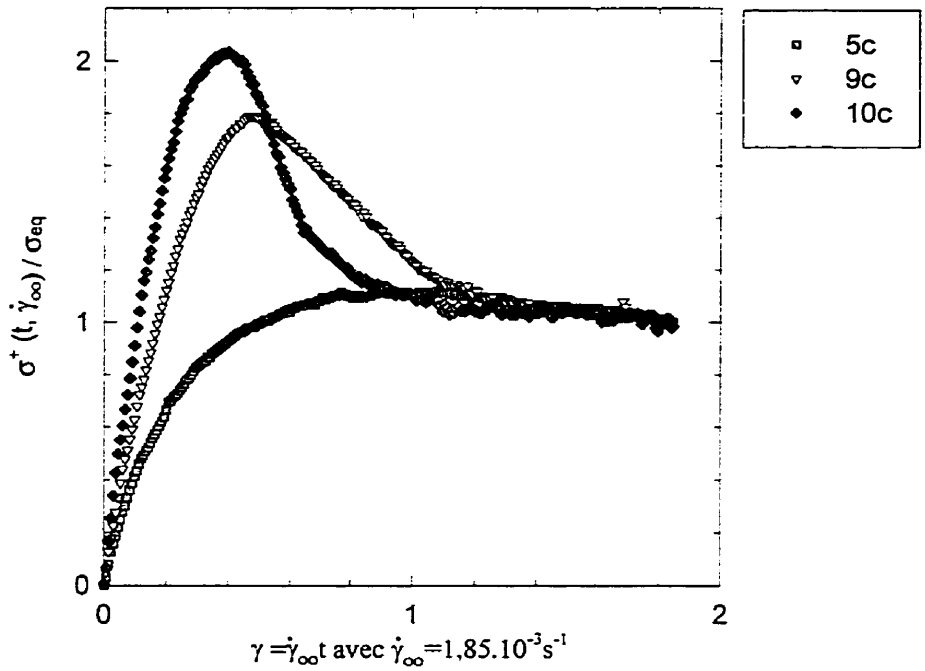


Figure 3.27: Evolution de la contrainte normée en fonction de la déformation pour les sauces industrielles de la deuxième série soumises soudainement à une vitesse de déformation égale à $1{,}85.10^{-3}\ s^{-1}$, mesurée sur le Bohlin VOR.

On constate que seules les sauces 9c et 10c de concentration massique en solide élevée présentent un pic et que les déformations pour atteindre un régime stationnaire varient selon les sauces de couchage.

La comparaison entre les résultats des tests d'accroissement des contraintes et les résultats des tests effectués sur une coucheuse pilote dans les laboratoires d'Engelhard n'ont pas permis d'établir de corrélation entre la présence de pic et la machinabilité des sauces de couchage, comme l'avaient fait Ghosh et al. (1996).

3.3 Caractérisation des propriétés de solutions de polymère ou de suspensions en écoulement fortement élongationnel

Les résultats des mesures effectuées sur le rhéomètre à orifice sont analysés dans le cadre de l'approche proposée au paragraphe 1.3.3. Rappelons que ce rhéomètre permet de mesurer une chute de pression entre deux sections symétriques par rapport à l'orifice.

3.3.1 Procédure de calcul de la viscosité élongationnelle

La viscosité élongationnelle a été estimée en négligeant la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique ou en tenant compte. La procédure de calcul est la suivante:

- la chute de pression due au cisaillement dans un convergent conique d'angle au sommet égal à 45° est déterminée à partir de la relation 12 pour un fluide newtonien ou un fluide ayant une viscosité en cisaillement constante sur la plage de vitesse de cisaillement considérée,
- la chute de pression due à l'écoulement élongationnel est alors évaluée à l'aide de la relation 1 ou de la relation 7, si on tient compte d'une chute de pression due à la variation d'énergie cinétique (calculée à partir de la relation 9),
- on en déduit la viscosité élongationnelle, $\eta_E = l$, grâce à la relation 5
- la viscosité élongationnelle est finalement tracée en fonction de la vitesse élongationnelle maximale à l'orifice définie par la relation 6. Les résultats sont aussi reportés sous la forme du rapport de Trouton, $Tr = \eta_E/\eta_S$, en fonction de la vitesse d'élongation. Pour un fluide en loi de puissance, la viscosité en cisaillement est déterminée à une vitesse de cisaillement $\dot{\gamma} = \sqrt{3}\varepsilon_{0\,max}$ (égalité du deuxième invariant du tenseur des vitesses de déformation).

Il convient de noter que dans la confrontation de nos résultats avec les approches théoriques, nous supposons que la chute de pression totale correspond à une énergie dissipée dans la partie convergente du rhéomètre à orifice. Cela revient en quelque sorte à négliger la dissipation d'énergie dans la partie divergente. Remarquons aussi que dans le cas où les sections de mesure de la pression sont symétriques par rapport à l'orifice, ΔP_K (chute de pression due à la variation d'énergie cinétique) est nul. Ce résultat n'est cependant valable que pour des écoulements à faibles nombres de Reynolds. Nous reviendrons dans le paragraphe 3.3.4 qui suit sur l'influence de ce terme.

3.3.2 Fluides newtoniens

La figure 3.28 montre la variation du coefficient de chute de pression ,$C_p=\Delta P/1/2\rho v_0^2$, avec le nombre de Reynolds pour une huile newtonienne (données de Della Valle et al. (1998)). C_p, encore appelé nombre d'Euler, compare l'échelle des forces de pression et celle des forces d'inertie. Les résultats relatifs à deux orifices sont reportés sur cette figure. La courbe en trait plein représente la relation 17 entre ces deux nombres adimensionnels déterminée par simulation numérique (Della Valle et al. (1998)).

Ce graphe montre que pour des nombres de Reynolds suffisamment grands (Re>50), le coefficient C_p devient constant et égal à 1,7, ce qui est d'ailleurs prédit par la simulation numérique. On peut alors estimer que dans ce régime d'écoulement les effets visqueux sont négligeables et que la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique est donnée par la relation suivante:

$$\Delta P_K = 1{,}7\frac{1}{2}\rho v_0^2 \tag{18}$$

Par ailleurs, la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique dans la partie convergente du rhéomètre à orifice peut être calculée pour l'écoulement dans un convergent conique d'un fluide newtonien (n=1) ou en loi de puissance à l'aide de la relation 9.

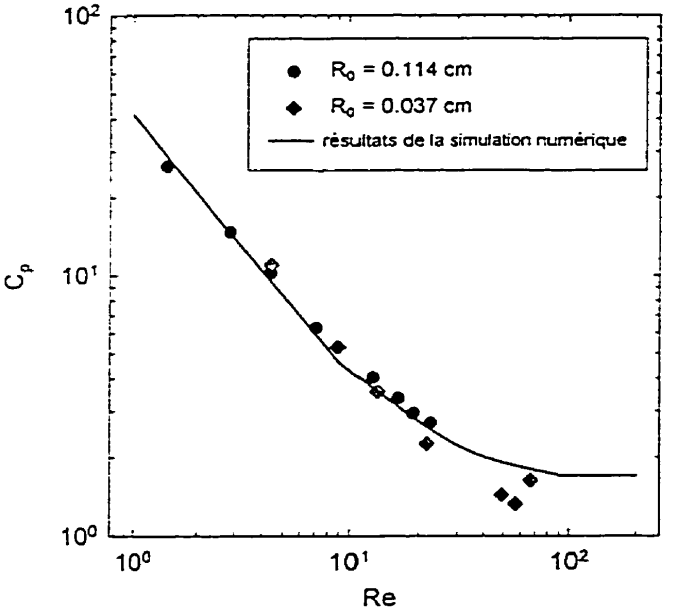


Figure 3.28: Courbes du coefficient de chute de pression en fonction du nombre de Reynolds pour deux orifices de taille différente; huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).

La figure 3.29 compare les chutes de pression dues à la variation d'énergie cinétique évaluées à partir des relations 9 et 18 pour deux orifices de taille différente.

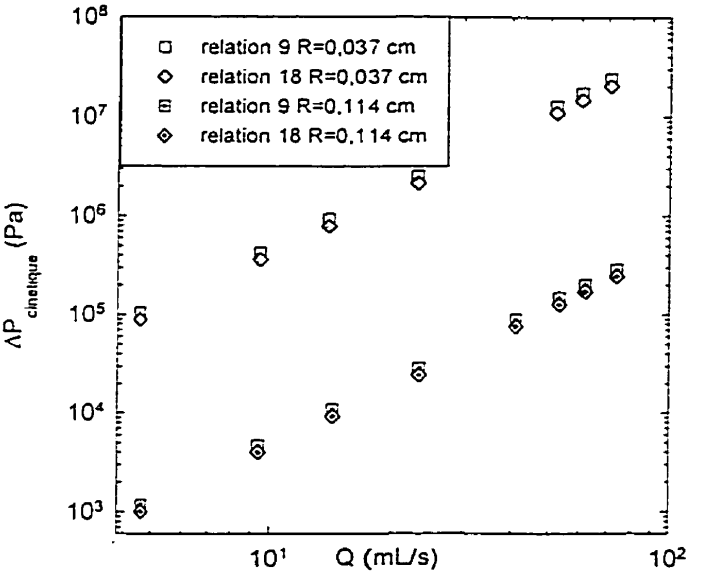


Figure 3.29: Chutes de pression dues à la variation d'énergie cinétique évaluées à partir des relations 9 et 18 pour deux orifices de taille différente; huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).

On constate que les valeurs calculées à partir de ces deux relations sont très voisines. Nous avons choisi pour les calculs qui suivent de calculer cette perte de pression à l'aide de la relation 9.

Le graphe de la figure 3.30 compare la chute de pression totale mesurée aux chutes de pression calculées selon la méthode développée au paragraphe 1.3.3 (relation 14) et la méthode de Della Valle. En ce qui concerne la méthode de Della Valle, la chute de pression totale est calculée à partir de la corrélation entre le coefficient de chute de pression et le nombre de Reynolds (relation 17 du paragraphe 2.2.1). Cette corrélation conduit à l'expression suivante pour la chute de pression totale:

$$\Delta P = \left(\left(\frac{41{,}8}{\mathrm{Re}}\right) + 1{,}7\right)\frac{1}{2}\rho v_0^2 \tag{19}$$

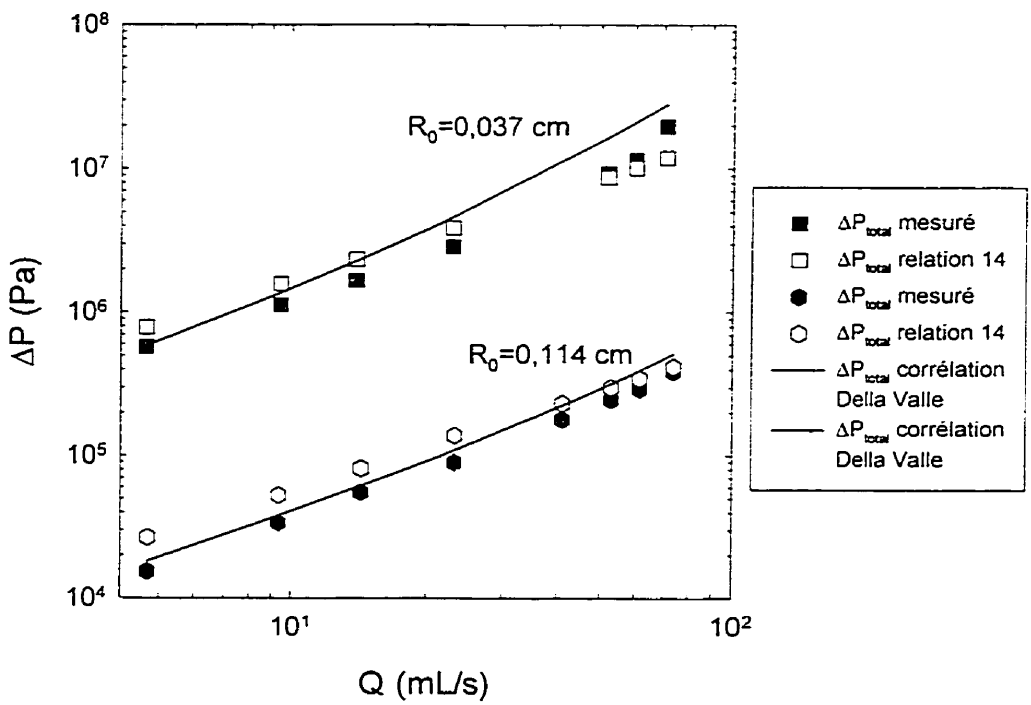


Figure 3.30: Chutes de pression totales mesurées et calculées selon la relation 14 et la méthode de Della Valle (relation 19); huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).

On peut remarquer que la chute de pression totale mesurée est légèrement inférieure à la chute de pression totale théorique (relation 14) et à la chute de pression totale estimée à partir de la simulation numérique (relation 19) pour les faibles débits. On observe aussi que les valeurs des mesures relatives au rhéomètre à orifice sont toujours légèrement inférieures aux valeurs calculées à partir de la corrélation de Della Valle Pour les débits plus élevés, il semble que la chute de pression totale théorique estimée à partir de la relation 14 devienne inférieure aux deux autres. Cela est sûrement dû au fait que l'on ne tient pas compte dans la relation 14 de la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique qui n'est plus négligeable pour les débits élevés, comme nous le montrons dans le paragraphe 3.3.4 qui suit.

La figure 3.31 montre les chutes de pression calculées à partir des relations 9 et 12 et la chute de pression mesurée en fonction du débit.

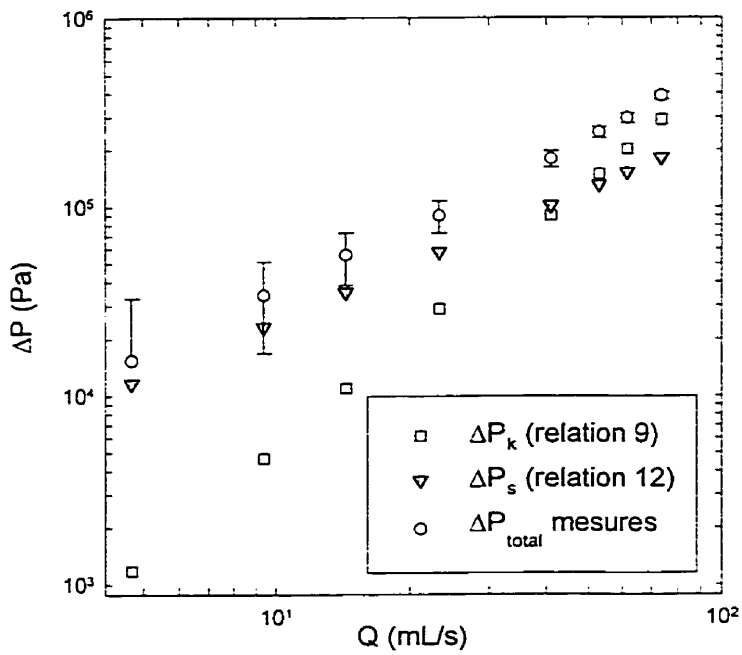


Figure 3.31: Chutes de pression mesurées et calculées à partir des relations 9 et 12 en fonction du débit; huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).

On observe que ΔP_K est important par rapport à la chute de pression mesurée. Ceci étant, on peut penser que la valeur de ΔP_K donnée par la relation 9 n'est valable que si le jet issu de l'orifice a, au niveau de la prise de pression dans la section de sortie, un diamètre voisin de celui de l'orifice. Cela n'est probablement le cas que dans un certain domaine de débits. Pour les débits plus faibles, ΔP_K est sans doute surestimé car la section du jet est supérieure à celle de l'orifice.

La viscosité élongationnelle et le rapport de Trouton, $Tr=\eta_E/\eta_S$, ont été évalués dans le cadre de l'approche proposée au paragraphe 3.3.1. Les rapports de Trouton d'une huile newtonienne sont représentés à la figure 3.32 en fonction de la vitesse d'élongation (relation 6), pour deux orifices de diamètre différent.

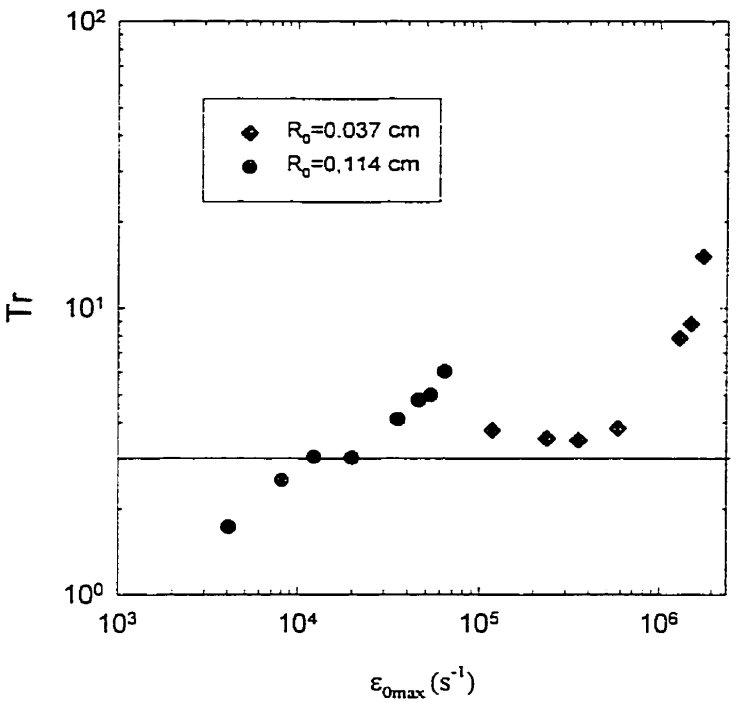


Figure 3.32: Rapports de Trouton d'une huile newtonienne (μ=1,62 Pa.s et ρ=888 kg/m^3).

3.3.3 Sauces de couchage industrielles

Nous reprenons dans ce paragraphe l'étude faite au paragraphe précédent.

La figure 3.33 montre les chutes de pression calculées à partir des relations 9 et 12 et la chute de pression mesurée en fonction du débit pour la sauce de couchage industrielle 10c dont les caractéristiques sont données au paragraphe 2.1.2 et les propriétés rhéologiques au paragraphe 3.2.2. On constate que la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique calculée à partir de la relation 9 devient supérieure à la chute de pression mesurée. Cela indique que cette relation surestime les effets dus à la variation d'énergie cinétique.

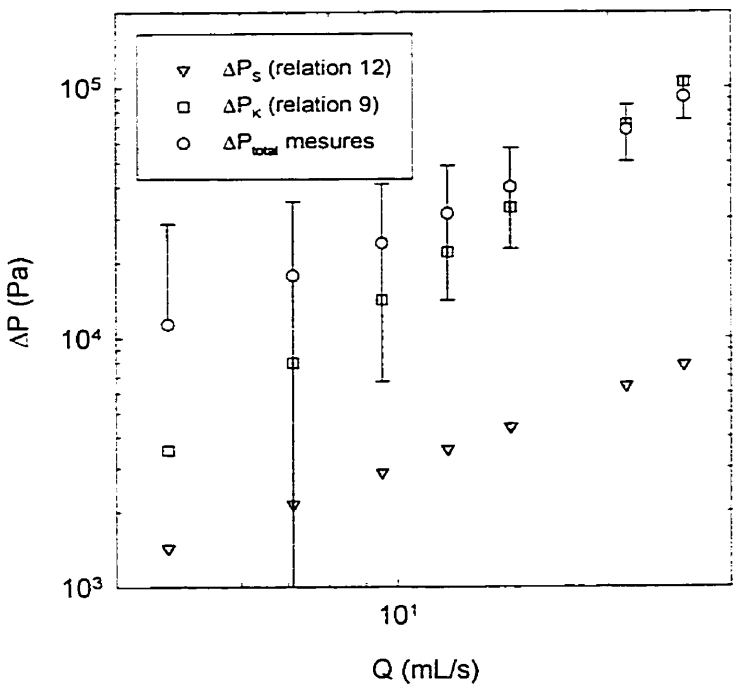


Figure 3.33: Chutes de pression mesurées et calculées à partir des relations 9 et 12 en fonction du débit; sauce de couchage industrielle 10 c.

La figure 3.34 montre la variation du coefficient de chute de pression $C_p=\Delta P/1/2\rho v_0^2$, avec le nombre de Reynolds. La courbe en traits pleins représente les résultats de la simulation numérique pour un fluide purement visqueux. Pour déterminer le nombre de

Reynolds, nous avons pris pour chaque sauce de couchage la valeur plateau de la viscosité à vitesse de cisaillement élevée donnée au tableau 3.5. On remarque que les points sont fortement décalés par rapport à la courbe de simulation numérique.

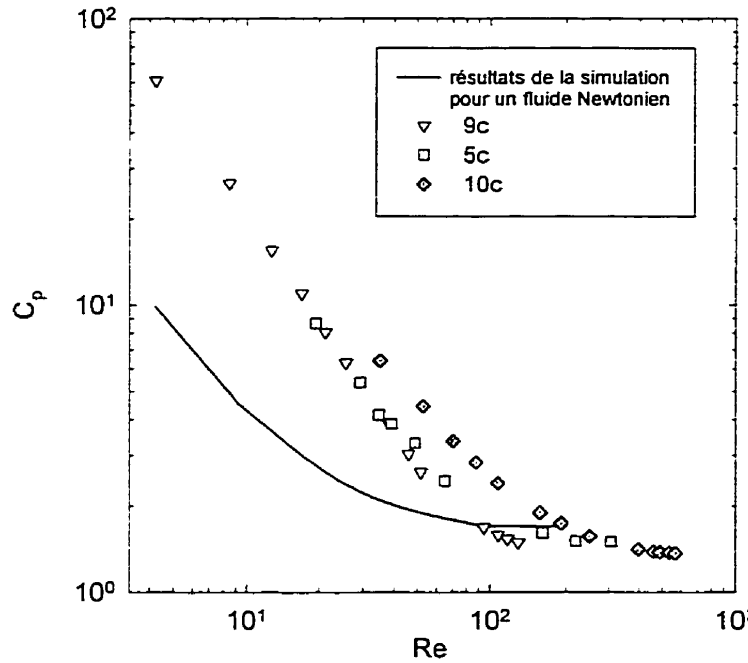


Figure 3.34: Courbes du coefficient de chute de pression en fonction du nombre de Reynolds; sauces de couchage industrielles.

La viscosité élongationnelle et le rapport de Trouton, $Tr=\eta_E/\eta_S$, ont été évalués comme précédemment. Les rapports de Trouton des trois sauces sont représentés à la figure 3.35. Ces rapports ont été déterminés soit en négligeant ΔP_K (symboles avec croix), soit en tenant compte de ΔP_K estimé à partir de la relation 9 (symboles vides). Dans ce dernier cas, le rapport de Trouton décroît fortement avec la vitesse d'élongation sur toute la gamme utilisée. Par contre, si on néglige ΔP_K, le rapport de Trouton est pratiquement constant aux plus faibles débits puis augmente légèrement aux débits plus élevés. La valeur plateau du nombre de Trouton est voisine de 30.

3.3.4 Discussion des résultats

Importance relative de la chute de pression due au cisaillement et de la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique

Le tableau 3.6 donne les pourcentages des chutes de pression dues à la variation d'énergie cinétique et au cisaillement par rapport à la chute de pression totale mesurée, pour l'huile newtonienne, la sauce de couchage 10c et un fluide de Boger (données de Della Valle et al. (1998)). Un fluide de Boger a une viscosité en cisaillement constante mais un caractère viscoélastique marqué

On remarque que quelque soit le fluide, l'importance de la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique par rapport à la chute de pression totale augmente fortement avec le débit. Lorsque le débit est élevé, les effets visqueux deviennent négligeables devant les effets d'inertie, ce qui explique cette tendance. D'autre part l'importance de la chute de pression due au cisaillement par rapport à la chute de pression totale est plus élevée pour le fluide newtonien (de 50% à 60 %) que pour la sauce de couchage (de 15% à 20%) et le fluide de Boger (de 4% à 5%). La chute de pression due à l'écoulement élongationnel est donc plus importante pour le fluide de Boger que pour la sauce de couchage et pour le fluide newtonien.

Tableau 3.6: Pourcentages des chutes de pression dues à la variation d'énergie cinétique et au cisaillement par rapport à la chute de pression totale mesurée; huile newtonienne, sauce de couchage 10c et fluide de Boger.

huile newtonienne orifice R_0=0.114 cm [a]			
Débit (mL/s)	ΔP mesuré (psi)	% $\Delta P_{K(relation\ 9)}/\Delta P$ mesuré	% $\Delta P_{S\ (relation\ 12)}/\Delta P$ mesuré
4,71	2,23	7,7	75,5
9,37	4,94	13,7	67,9
14,33	8,05	19,7	63,7
23,28	13,04	32,0	63,9
41,06	26,03	50,0	56,5
52,97	35,98	60,2	52,7
61,70	42,76	68,7	51,6
73,83	56,26	74,8	46,9
sauce de couchage 10c orifice R_0=0,099 cm			
4,74	1,65	31,15	12,61
7,12	2,58	44,91	12,10
9,49	3,47	59,29	11,98
11,84	4,56	70,20	11,38
14,52	5,79	83,08	10,98
fluide de Boger orifice R_0=0,095 cm [b]			
9,50	19,04	10,73	5,67
14,17	31.16	14,59	5,17
22,98	56,90	21,02	4,59
40,79	124,70	30,20	3,72
52,46	146,64	42,48	4,07
60,80	142,76	58.62	4,84
72,16	161,89	72,80	5,07

a et b: données de Della Valle et al. (1998)

Prise en compte de la variation d'énergie cinétique

Nous avons déterminé à la figure 3.35 les rapports de Trouton en tenant compte ou pas de la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique dans la chute de pression totale. Cette figure nous a montré que les rapports de Trouton sont constants aux plus faibles valeurs de la vitesse et chutent très rapidement lorsque la vitesse augmente. Cette chute ne semble cependant pas significative puisqu'à ces vitesses élongationnelles ΔP_K devient très proche de ΔP_{total} mesuré et par conséquent, les chutes de pression élongationnelle ΔP_E sont très faibles et non significatives. Cependant nous pouvons noter que les valeurs plateau des rapports de Trouton lorsque l'on tient compte de la chute de pression due à la variation d'énergie cinétique sont très voisines de celles observées lorsque l'on n'en tient pas compte.

Dans la comparaison qui suit, nous avons donc choisi de ne pas tenir compte de ΔP_K dans le calcul des rapports de Trouton. La comparaison entre les différents fluides se fera en considérant les valeurs plateau des rapports de Trouton.

Comparaison entre les trois fluides étudiés

La figure 3.36 montre la variation du coefficient de chute de pression $C_p=\Delta P/1/2\rho v_0^2$, avec le nombre de Reynolds pour l'huile newtonienne, la sauce de couchage 10c et le fluide de Boger. Les rapports de Trouton sont représentés à la figure 3.37.

On observe à la figure 3.36 que les résultats relatifs à la sauce de couchage sont intermédiaires entre ceux du fluide newtonien et de Boger. De plus, les rapports de Trouton de la sauce de couchage sont d'environ 40 alors que ceux du fluide de Boger sont voisins de 100.

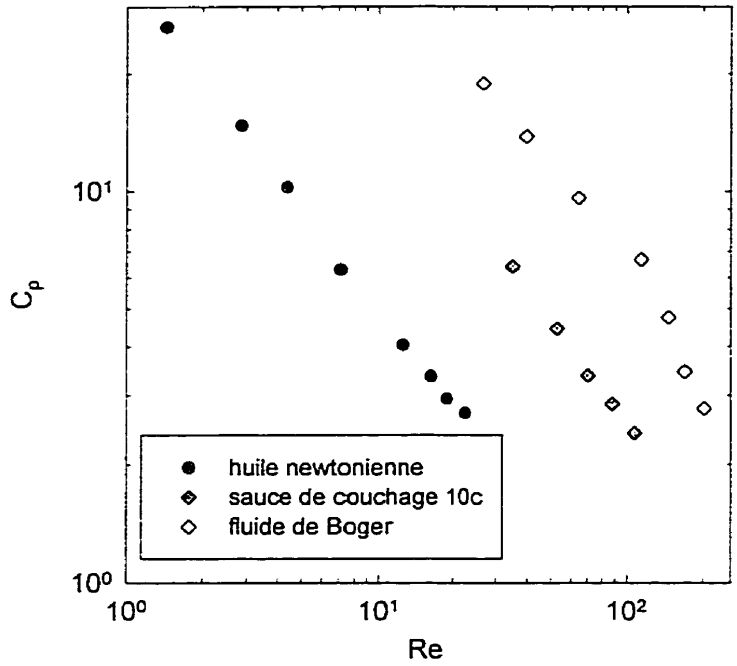


Figure 3.36: Courbes du coefficient de chute de pression en fonction du nombre de Reynolds; huile newtonienne, sauce de couchage 10c, fluide de Boger.

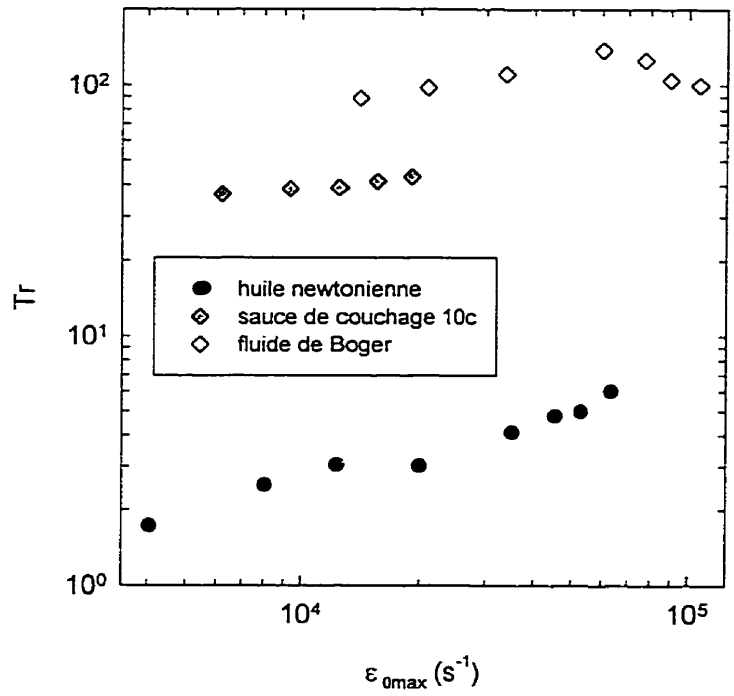


Figure 3.37: Rapports de Trouton; huile newtonienne, sauce de couchage 10c, fluide de Boger.

On rappelle que le fluide de Boger a une viscosité en cisaillement constante mais un caractère viscoélastique marqué (Fadat et al. (1987)). Les sauces de couchage présentent également un caractère viscoélastique. Lorsqu'ils sont soumis à un écoulement à forte composante élongationnelle, comme dans le rhéomètre à orifice, ces fluides viscoélastiques présentent une viscosité élongationnelle élevée qui peut être à l'origine des décalages observés à la figure 3.36 comme l'ont suggéré Della Valle et al. (1998). Aussi peut-on penser, du fait de la position intermédiaire de la sauce de couchage, que le caractère viscoélastique de la sauce de couchage est moins prononcé que celui du fluide de Boger. Celui-ci est quand même significatif.

CONCLUSION

Le premier objectif de ce travail était d'étudier l'influence de deux épaississants de type différent, un épaississant cellulosique classique et un épaississant associatif, sur les propriétés rhéologiques de suspensions concentrées à base de kaolin et de relier les comportements rhéologiques observés à la microstructure des suspensions. Dans la première partie de la présente étude, nous avons tenté d'atteindre cet objectif. Pour ce faire, nous avons réalisé des mesures sur les rhéomètres de laboratoire en régime permanent, transitoire et dynamique sur les suspensions à base de kaolin, sans ajout ou avec ajout soit d'un épaississant cellulosique classique, soit d'un épaississant associatif.

Nous avons observé que les suspensions avec épaississant avaient une viscosité et des modules élastiques et visqueux plus élevés que les suspensions sans ajout de polymère. Ces observations ont été attribuées à l'intensification de la stabilisation stérique pour les suspensions avec ajout d'épaississant et à l'apparition éventuelle d'enchevêtrements et de pontages pour des concentrations et des masses moléculaires élevées. Nous avons également observé que les suspensions avec épaississant associatif présentaient une énergie de cohésion beaucoup plus grande que celles des suspensions sans ajout de polymère ou avec épaississant cellulosique classique, ainsi que des temps d'établissement du régime permanent plus longs et l'apparition d'un pic lors d'un test d'accroissement des contraintes. Pour tenter de comprendre ces différences de comportement, nous avons déterminé le régime de dilution des épaississants. Nous avons constaté qu'en raison de leur masse moléculaire et de leur concentration respectives, les épaississants cellulosiques classiques étaient en régime dilué alors que les épaississants associatifs étaient en régime semi-dilué. Cette constatation nous a permis d'expliquer les différences observées. En ce qui concerne les épaississants associatifs qui sont en régime semi-dilué, les chaînes polymères peuvent s'enchevêtrer, et les enchevêtrements entre chaînes adsorbées sur les particules et non adsorbées sont renforcées par des associations de type hydrophobe. De plus, ces chaînes de grande taille peuvent réaliser des pontages entre les particules. Les

épaississants cellulosiques qui sont quant à eux en régime dilué, ne peuvent pas s'enchevêtrer et compte tenu de leur faible masse moléculaire, la probabilité de pontage est faible. La comparaison entre le comportement rhéologique d'une sauce de couchage industrielle contenant un épaississant cellulosique et celui d'une sauce contenant un épaississant associatif nous a permis de retrouver les tendances observées pour les suspensions. Nous avons constaté que les différences étaient moins marquées que dans le cas des suspensions. Cela a été attribué au fait que dans les sauces de couchage les épaississants cellulosiques et associatifs sont tous les deux en régime dilué.

Le deuxième objectif du travail de recherche était de développer une méthode d'exploitation des mesures réalisées sur le rhéomètre à orifice pour accéder à une viscosité élongationnelle mesurée dans un écoulement caractérisé par des vitesses élongationnelles et de cisaillement très élevées ($>10^6 s^{-1}$), comme celles auxquelles est soumise la sauce lors du procédé de couchage.

Pour tenter d'exploiter au mieux les mesures réalisées sur le rhéomètre à orifice, nous avons dans un premier temps défini une méthode de détermination d'une viscosité élongationnelle en adaptant le calcul de Cogswell à la situation de convergence forcée du rhéomètre à orifice. L'exploitation des résultats relatifs à une huile newtonienne nous a permis de valider cette méthode, que nous avons par la suite appliquée à des sauces de couchage industrielles. Nous avons ainsi pu déterminer les viscosités élongationnelles et les rapports de Trouton de sauces de couchage industrielles. Cependant, dans le cadre de cette étude, la confrontation des mesures obtenues sur le rhéomètre à orifice avec des essais de machinabilité sur une coucheuse pilote n'a pas été effectuée. Elle pourrait donc faire l'objet de travaux futurs. Il importe en effet de savoir s'il existe une corrélation entre les mesures facilement réalisables sur le rhéomètre à orifice et le potentiel de mise en oeuvre de la sauce.

BIBLIOGRAPHIE

ADOLFSSON, M., ENGSTRÖM, G. et RIGDAHL, M. (1989). The Effect of the Relaxation Time of Coating Colors on the Elimination of Blade Streaks. TAPPI Coating Conference, TAPPI Press, 55

AUBRY, T. et MOAN, M. (1997). Hydrophobically Associating Polymers as Rheology Modifiers. Revue de l'Institut Français du Pétrole, 52(2), 129

BAGLEY, E.B., (1957). End Corrections in the Capillary Flow of Polyethylene. J. Applied Phys., 28, 264

BINDING, D.M. (1988). An Approximate Analysis for Contraction and Converging Flows. J. Non Newtonian Fluid Mech., 27, 173

BINDING, D.M. (1988). On the Use of Flow through a Contraction in Estimating the Extensional Viscosity of Mobile Polymer Solutions. J. Non Newtonian Fluid Mech., 30, 233

CARREAU, P.J. et LAVOIE, P.A. (1991) Coating Colors: A Rheologist Point of View. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press,

CARREAU, P.J., DE KEE, D. et CHHABRA, R.P. (1997) Rheology of Polymeric Systems. Principle and Application. Hanser, Munich

COGSWELL, F.N. (1972). Converging Flow of Polymer Melts in Extrusion Dies. Polym. Eng. Sci., 12, 64

COGSWELL, F.N. (1978). Converging Flow and Stretching Flow: a Compilation. J. Non Newtonian Fluid Mech., 4, 23

CROSS, M.M. (1965). J. Colloid. Sci., 20, 47

DAVIS, R.M. (1987). The Colloidal Chemistry of CMC-Latex Coatings. TAPPI J, 70(5), 99

DELLA VALLE, D., TANGUY, P.A. et CARREAU, P.J. (1997). Characterization of the Extensional Properties of Complex Fluids Using an Orifice Flow Meter., en préparation

EKLUND, D.E. (1988). TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta

ENGSTRÖM, G. et RIGDAHL, M. (1989). Aggregation in Coating Colors. Nordic Pulp Paper Research J., 1, 25

ENGSTRÖM, G. et RIGDAHL, M. (1989). Rheology of Coating Colors: some aspects on Viscoelasticity and Aggregation. International Symposium on Pigment Coating Structure and Rheology, Helsinki, Finland

ENGSTRÖM, G. et RIGDAHL, M. (1991). On the Transition from Linear to Non-Linear Viscoelastic Behavior of CMC/Latex Coating Colors. Nordic Pulp Paper Research J., 2, 63

ENGSTÖM, G. (1984). Coating Colors with High Solids Content: Rheology and Processability in Blade Coating, Wochenblatt fur Papierfabrikation, 6, 184 (en allemand)

GRANKVIST, T., EKLUND, D., et TRIANTAFILLOPOULOS, N. (1993). Rheological Properties of Starch Containing Coating Colors and their Runnability on a High Speed Coater. Wochenblatt fur Papierfabrikation, 9, 29 (en allemand)

GRÖN, J. et DAHLVIK, P. (1996). Influence of Pigment Particle Characteristics on Coating Color Properties. Paperi Ja Puu-Paper and Timber, 78(9)

HUNTER, R.J. (1982). Adv. Coll. Inter. Sci., 17, 197

JASTRZEBSKI, Z.D. (1967). Entrance Effects and Wall Effects in an Extrusion Rheometer during the Flow of Concentrated Suspensions. Ing. Eng. Chem. Fundamentals, 6(3), 445

JÄRNSTRÖM, L., STRÖM, G. et STENIUS, P. (1987). The Adsorption of Dispersing and Thickening Polymers and their Effect on the Rheology of Coating Colors. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta

JOGUN, S. et ZUKOSKI, C.F. (1996). Rheology of Dense Suspensions of Platelike Particles. J. Rheol., 40, 1211

KURATH, S.F.et LARSON, W.S. (1990). Capillary Viscosimetry on a Rheologically Complex Coating Color. TAPPI J., 73(9), 235

LAVOIE, P.A., GHOSH, T., PAGE, A., BROWN, S.A. et CARREAU, P.J. (1998). Rheology of Coating Colors and their Runnability on a CLC. TAPPI Press, sous presse

LAUN, H.M. et HIRSCH, G.L. (1990). High Shear Rheometry of Paper Coatings including Normal Stress Measurements. TAPPI Coating Conference Procceedings, TAPPI Press, Atlanta, 445

LEPOUTRE P., ENGSTRÖM, G. et RIGDAHL, M. (1989). On the Interpretation of Flow Curves of Coating Colors. Nordic Pulp and Paper Research J., 4, 48

LEPOUTRE, P. et LORD, D. (1990). Destabilized Clay Suspensions: Flow Curves and Dry Film Properties, J. Colloid and Interfacial Science, 135(1), 66

LUNBERG, D.J., ALAHAPPERUMA, K., FERNANDO, R.H. et GLASS, J.E. (1990). Viscoelastic Behavior in Paper Coating Formulations Containing Associative Thickeners. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, 479

MCGENITY, P. M., GANE, P.A.C., HUSBAND, J.C. et ENGLEY, M.S. (1992). Effect of Interactions between Coating Color Components on Rheology, Water Retention and Runnability. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, 133

METZNER, A.B. et OTTO, R.E. (1957). Agitation of Non-Newtonian Fluids, AIChE Journal, 3(1), 3

NAPPER, DH. (1987). Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic press, London, 1983, Davis, R.M., TAPPI J., 70(5), 99

OLDROYD, J.G. (1956). Rheology. (F.R. EIRICH, ed), New York, Academic Press 1

POSLINSKI, A.J., RYAN, M.E., GUPTA, R.K., SESHADRI, S.G. et FRECHETTE, F.J. (1988), Rheological Behavior of Filled Polymer Systems II: The Effect of a Bimodal Size Distribution of Particulates. J.Rheol., 32(8), 751

PURKAYASTHA, S. et OJA, M.E. (1993). Dynamic Rheological Behavior of paper Coatings. TAPPI Advanced Coating Fundamental Symposium, TAPPI Press, 31

RAMTHUN, J., REIF, L., WALLPOTT, G. et RHLWES, D. A (1989). New Laboratory Method for Predicting the Runnability of a Coating Mix on a High Speed Coater. TAPPI Coating Conference Procceedings, TAPPI Press, Atlanta, 27

RABINOWITSCH, B. Z. (1929). Phys. Chem., 1, 145 A

ROPER, J.A. et ATTAL, J.F. (1993). Evaluations of Coating High-Speed Runnability Using Pilot Coater Data, Rheological Measurements, and Computer Modeling. TAPPI J., 76(5), 55

TRADOS, TH.F. (1985). Prog. Coll. Polym. Sci, 70, 110

TRANTAFILLOPOULOS, N. (1994). High Speed Coating and Rheology, Aiche Annual Meeting, San Fransisco

TRIANTAFILLOPOULOS, N. (1996). Paper Coating Viscoelasticity and its Significance in Blade Coating. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta

TSUJI, A., NITTA, H. ,SASAGAWA, Y. et NOJIMA, N.A. (1990). New Rheometer for Paper Coating. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta, 453

VIDAL, F., POMMIER, J-C. et POUYET, J. (1990). High-Shear Rheological Measurement for Coating Colors: A New Approach. TAPPI Coating Conference, TAPPI Press, Atlanta, 169

WHALEN-SHAW, M. (1989). Coating Structure-Part I: A Mechanistic View to the Development of Wet Coating Structure. TAPPI Coating Conference Proceedings, TAPPI Press, Atlanta

WILSON, J.W. et APPLEGATE, P.D. (1948). Paper Trade J., June

WILSON, T.S. et GREENBLATT, G.D. (1995). Capillary Viscosimetry of Paper Coating Colors and Correlation to Coating Behavior, Symposium on Coating Rheology, ACS

YZIQUEL, F., MOAN, M., CARREAU, P.J., et TANGY, P.A. (1998). Non Linear Viscoelastic Behavior of Coating Colors., soumis au Nordic Pulp Paper Research J.

YOUNG, T.S.et FU, E. (1991). Associative Behavior of Cellulosic Thickeners and its Implications on Coating Structure and Rheology, TAPPI J., 74(4), 197