Titre: Title:	Étude rhéologique des composites chargés de fibres de verre courtes
Auteur: Author:	Maryam Sepehr
Date:	2003
Type:	Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis
Référence: Citation:	Sepehr, M. (2003). Étude rhéologique des composites chargés de fibres de verre courtes [Thèse de doctorat, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7268/

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DES COMPOSITES CHARGÉS DE FIBRES DE VERRE COURTES

MARYAM SEPEHR
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

THÈSE PRÉSENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE PHILOSOPHIAE DOCTOR
(GÉNIE CHIMIQUE)
DÉCEMBRE 2003

Your file Votre référence
ISBN: 0-612-89237-9
Our file Notre référence
ISBN: 0-612-89237-9

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Cette thèse intitulée:

ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DES COMPOSITES CHARGÉS DE FIBRES DE VERRE COURTES

présentée par : SEPEHR Maryam

en vue de l'obtention du diplôme de : Philosophiae Doctor

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FAVIS Basil D., Ph.D., président

M. CARREAU Pierre J., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. LAFLEUR Pierre G., Ph.D., membre et codirecteur de recherche

Mme HEUZEY Marie-Claude, Ph.D., membre

M. KAMAL Musa R., Ph.D., membre

« Le possible est souvent juste un
tout petit peu après l'impossible »

Jacques Salomé

À mon mari Peyman,
À mes parents Effat et Mohammad Réza,
À ma sœur Roxana, et mon frère Amir

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Pierre Carreau, mon directeur de recherche, qui m'a admise dans son groupe de recherche et qui a toujours été présent pour m'aider, malgré ses nombreuses occupations. J'ai profondément apprécié les discussions avec lui, toujours très enrichissantes et précieuses. Par ailleurs, je le remercie également de m'avoir tant impliquée dans les charges de travaux dirigés pour les cours de phénomènes d'échanges et de thermodynamique II.

J'exprime toute ma gratitude à

Monsieur Miroslav Grmela qui a patiemment répondu à mes questions et qui a essayé de m'expliquer le plus simplement possible ses modèles pas toujours évidents à comprendre.

Monsieur Pierre Lafleur, mon codirecteur de recherche, qui m'a toujours aidée à dénouer toutes sortes de problèmes, du premier entretien jusqu'à ce jour.

Monsieur Gilles Ausias avec qui j'ai travaillé de près et de loin outre-Atlantique, et qui m'a aidée tout au long de cette thèse.

Monsieur Michel Moan pour sa contribution lors de discussions très intéressantes.

Mes remerciements s'adressent également à

Diane Héroux pour son soutien efficace lors des démarches administratives, Abdel Oulal pour son aide, ainsi que Frédéric Cotton, Hélène Morin et Luc Parent. Merci également pour leur amitié que j'estime beaucoup.

Carol Painchaud, Jacques Beausoleil, Robert Delisle et Gino Robin pour leur disponibilité et leur aide technique.

J'aimerais remercier mes amis et collègues, je n'oublierai jamais leur gentillesse et leur amitié, les discussions et les bons moments passés durant ces années. Je tiens particulièrement à remercier Pierre, Florence, Françoise, ainsi que Yunli, Saeid et Christophe.

Enfin, j'adresse toute ma sincère reconnaissance à mes parents, ma sœur et mon frère sans qui, de part leurs encouragements, leur soutien et leur esprit toujours positif, je n'aurais pu continuer mes études et je remercie chaleureusement Peyman pour son soutien inconditionnel.

RÉSUMÉ

Les propriétés mécaniques des polymères thermoplastiques peuvent être améliorées par l'incorporation de fibres. Bien que leurs propriétés mécaniques soient inférieures à celles des composites à fibres continues, les polymères chargés de fibres courtes sont très utilisés car ils possèdent l'avantage d'être préparés par des procédés classiques de mise en forme des polymères à l'état fondu. La rhéologie de tels matériaux composites joue un rôle majeur dans l'optimisation des conditions du procédé de mise en forme et elle ne peut être séparée de la microstructure du matériau. En effet, les propriétés des composites fibres courtes dépendent fortement de l'orientation des fibres qui est influencée par les propriétés intrinsèques de la matrice et celles des fibres en suspension. La plupart des matériaux composites commerciaux à fibres courtes se situent en régime concentré. Lorsque la concentration des fibres est importante, les interactions fibre-fibre ne peuvent plus être négligées car elles influencent le comportement rhéologique du composite et l'orientation des fibres dans les pièces fabriquées.

Le premier objectif de ce travail porte sur la compréhension des propriétés rhéologiques des suspensions concentrées de fibres courtes, en particulier dans les écoulements transitoires. Le second objectif était de développer un modèle adéquat pour décrire le comportement rhéologique de telles suspensions.

Le comportement rhéologique du polypropylène chargé de fibres courtes a été étudié dans un écoulement en cisaillement simple. En raison des restrictions dans les mesures rhéologiques et du comportement complexe de la matrice, nous avons opté pour l'utilisation des suspensions modèles de fibres dans deux matrices différentes : un polybutène newtonien et un fluide de Boger. La viscosité établie du polybutène newtonien augmente avec le taux de fibres et le comportement des suspensions de fibres reste essentiellement newtonien. Cependant, des différences de contraintes normales non-nulles ont été mesurées comme une fonction linéaire de la vitesse de cisaillement pour ces suspensions de fibres. Le fluide de Boger, le deuxième fluide modèle que nous avons

utilisé, a été obtenu en ajoutant un polyisobutylène de haut poids moléculaire au polybutène newtonien. Dans la gamme de vitesse de cisaillement considérée, ce fluide est défini par une viscosité constante. Cette viscosité augmente lorsqu'on ajoute des fibres. Cependant, les suspensions de fibres dans le fluide de Boger exhibent un comportement rhéofluidifiant, et de la même façon que le fluide de Boger non-chargé, les différences de contraintes normales sont une fonction quadratique de la vitesse de cisaillement.

Le comportement transitoire de tous les types de suspensions de fibres (matrices viscoélastique, newtonienne et le fluide de Boger) a été étudié dans un écoulement en cisaillement. Pour les expériences en démarrage, la viscosité des suspensions augmente graduellement ou immédiatement suivant la nature de la matrice, et passe par un pic avant d'atteindre un plateau correspondant au régime établi. Ce pic dépend fortement de l'orientation initiale des fibres dans l'échantillon. Le pic a été attribué à la réorientation des fibres, initialement réparties de façon aléatoire, dans la direction de l'écoulement. La différence de contraintes normales correspondante présente également un pic à une déformation plus élevée que celle du pic de viscosité, avant d'atteindre le plateau du régime établi.

Suite à la première déformation, l'échantillon a été cisaillé dans la direction opposée et le pic de viscosité, nommé « pic de retour », est situé à une déformation plus élevée que celle du pic primaire de viscosité. Le pic de retour a été attribué au basculement des fibres qui n'étaient pas totalement orientées dans le sens de l'écoulement même après une très longue période du temps. Quand l'écoulement est inversé, la différence de contraintes normales reste à des valeurs minimales puis passe par un pic positif plus petit avant de rejoindre le plateau du régime permanent. Suivant la nature de la matrice et du délai entre deux essais successifs, la valeur minimale de la différence de contraintes normales peut être positive ou négative. Les valeurs minimales de la différence de contraintes normales ont été attribuées à la structure transitoire des fibres-alignées (cristalline). La forme et la grandeur des pics dépendent du taux de fibres, de la

nature de la matrice, des conditions du pré-cisaillement de l'échantillon et également du délai entre des essais consécutifs.

Deux modèles ont été utilisés pour simuler le comportement rhéologique des suspensions de fibres. Le premier modèle est basé sur le modèle de Folgar et Tucker et l'équation constitutive de Lipscomb. Qualitativement, ce modèle décrit bien le comportement des suspensions de fibres dans les deux directions de l'écoulement. Pourtant, le mouvement des fibres prédit par le modèle est plus rapide que celui déduit expérimentalement. Une tentative d'explication de ce phénomène est proposée, en supposant une déformation non-affine et des contacts directs entre les fibres voisines qui réduisent la rotation des fibres. Le modèle de Folgar-Tucker-Lipscomb a été empiriquement modifié en incluant un paramètre de glissement afin de réduire la vitesse de rotation des fibres. Une autre alternative pour ralentir le mouvement des fibres et contrôler la taille des pics était de considérer le paramètre λ du modèle de Jeffery, comme un paramètre d'ajustement pour des suspensions non-diluées. Avec $\lambda > 1$ et de faibles valeurs du paramètre d'interaction, C_I, le mouvement des fibres peut être ralenti. Cela peut être encore amélioré avec un paramètre de glissement. D'excellentes prédictions pour le comportement du régime établi et transitoire ont été obtenues pour les suspensions de fibres dans un milieu newtonien.

Le second modèle étudié, développé par Grmela et al. (2003), généralise le modèle de Jeffery, en incluant des interactions fibre-fibre ainsi que le moment angulaire et l'inertie effective des fibres. En choisissant adéquatement l'énergie libre, le modèle décrit, en principe, le comportement rhéologique des suspensions de fibres. Pourtant, la fonction utilisée pour l'énergie libre ne semble pas appropriée, puisque le modèle prédit un comportement rhéofluidifiant très prononcé et une différence de contraintes normales indépendante de la vitesse de cisaillement. C'est pourquoi, l'équation constitutive du modèle a été remplacée par celle de Lipscomb (1987). Le comportement rhéologique des suspensions de fibres dans une matrice newtonienne est alors mieux décrit. Les

prédictions sont comparables à celles obtenues avec le modèle modifié de Folgar-Tucker-Lipscomb, au prix de l'emploi d'un plus grand nombre de paramètres ajustables.

ABSTRACT

Short fibers are incorporated to thermoplastics to improve their mechanical properties, which are nevertheless inferior to those of continuous fiber composites. However, short-fiber-filled polymers can be processed with the usual or high-automated processing methods. This advantage makes them widely used material composites. The rheology of fiber composites plays a major role in the optimization of processing conditions and cannot be separated from the microstructure of material. The properties of short-fiber composites are highly dependent on the fiber orientation, which is influenced by the intrinsic properties of the matrix and the suspended fibers. Most of the commercial grade fiber composites are in the concentrated regime, for which fiber-fiber interactions influence the rheological behavior of fiber composites as well as the orientation of fibers in the final product.

The first objective of this work was to improve the comprehension of the rheological properties of concentrated short-fiber suspensions, in particular for transient flows. The second objective was to develop an adequate model to describe their rheological behavior.

The rheological behavior of short-fiber polypropylene has been studied in shear flow. Because of some restrictions in the measurement and the complex behavior of the matrix, we chose to use model fiber suspensions in two different types of matrix, a Newtonian polybutene and a Boger fluid. The steady-state viscosity of the Newtonian polybutene increased by adding fibers and the behavior of the fiber suspensions essentially remained Newtonian. However, non-negligible normal stress differences have been measured as a linear function of shear rate for these fiber suspensions. The Boger fluid was obtained by adding a high molecular weight polyisobutylene to the Newtonian polybutene. In the used range of shear rate it had a constant viscosity that increased by adding fibers. However, the fiber suspensions in the Boger fluid exhibited a shear-

thinning behavior, and as for the unfilled Boger fluid, their normal stress differences were a quadratic function of the shear rate.

The transient behavior of all types of fiber suspensions (with the viscoelastic, the Newtonian and the Boger fluid matrices) in shear flow has been investigated. For stress growth experiments, the viscosity of the fiber suspensions increased gradually or immediately dependent to the nature of the matrix, and exhibited an overshoot before reaching the steady-state plateau. This overshoot depended strongly to the initial fiber orientation of the sample. The overshoot was attributed to the orientation in the flow direction of initially random fibers. The corresponding normal stress difference exhibited also a large overshoot, which occurred at a slightly larger strain in comparison with the viscosity overshoot, before reaching the steady state plateau.

Following a first deformation, the sample has been sheared in the reverse direction and a viscosity overshoot called the "reverse overshoot" was measured at a larger strain in comparison with the primary viscosity overshoot. The reverse overshoot has been attributed to tumbling of fibers that are not totally aligned with the flow direction even after a very long time. When the flow was reversed, the normal stress difference took initially minimum values and depicted a smaller positive overshoot before reaching the steady-state plateau. Depending on the nature of the matrix and the delay between two successive experiments, the minimum value of normal stress difference could be positive or negative. The undershoot and the negative values for the normal stress difference has been attributed to a transient fiber-oriented (crystalline) structure. The shape and the size of these overshoots depended on the fiber content, nature of the matrix, pre-shearing conditions of sample and also time delay between consecutive experiments.

Two models have been used to simulate the rheological behavior of fiber suspensions. The first model is based on the Folgar and Tucker equation for fiber motion and Lipscomb constitutive equation. This model describes qualitatively well the transient

behavior of fiber suspensions in both forward and reverse direction flows. However, the fiber motions predicted by the model are faster than deducted from the experiments. This was tentatively explained by non-affined deformation and direct contacts with neighboring fibers, reducing fiber rotation. The Folgar-Tucker-Lipscomb model has been empirically modified by including a slip parameter to reduce the fiber rotation speed. Another alternative for slowing down the fiber motion and controlling the size of the overshoots was to consider the parameter λ of the Jeffery model, as a fitting parameter for the non-dilute suspensions. With $\lambda > 1$ and small values of the interaction parameter, C_I, the fiber motion could be slowed down. More improvement could be obtained by applying $\lambda > 1$ and small C_I, combined with the slip parameter. Excellent predictions of the transient and steady-state behavior could be obtained for fiber suspensions in Newtonian media.

The second model investigated was the extended Jeffery model developed by Grmela *et al.* (2003) who generalized the Jeffery model, to include fiber-fiber interactions via angular momentum and effective inertia of fibers. With a correct choice for the free energy, the model can describe, in principle, the rheological behavior of fiber suspensions. However, more efforts should be devoted to obtain a more appropriate free energy function since the model has been shown to predict a too pronounced shear-thinning behavior and a normal stress difference that is independent of the shear rate. That was why the extra stress tensor equation of the model was replaced by the constitutive equation of Lipscomb (1987). The rheological behavior of fiber suspensions in Newtonian matrix has been well described by this model. The predictions are comparable to those obtained with the modified Folgar-Tucker-Lipscomb model, by at the expense of using a large number of parameters.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ANNEXES

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

a, b	Axes (petit et grand) de l'ellipse apparentes sur la surface provenant de la coupure des fibres (Annexe C)
a_1, b_1	Paramètres dépendants des propriétés des fibres en suspension
A, B	Paramètres ajustables de la théorie de PPT (Éq. 2.19)
A_{mn}	Notation contractée pour décrire le $\mathbf{a_4}$
$\mathbf{a_2}$, a_{ij}	Tenseur d'ordre 2 d'orientation (Éq. 2.10)
$\mathbf{a_4}$, a_{ijkl}	Tenseur d'ordre 4 d'orientation (Éq. 2.11)
$\mathbf{b}$, b_{ijk}	Tenseur d'ordre 3 du moment angulaire (Éq. 6.6)
B	Fluide de Boger sans fibre
B05	Fluide de Boger avec 1.58% en volume de fibres
B10	Fluide de Boger avec 3.27% en volume de fibres
B20	Fluide de Boger avec 7.06% en volume de fibres
$\mathbf{C}$	Tenseur de conformation
C_a	Paramètre d'ajustement (Éq. 6.11)
$C_{(m)i}$	Coefficient utilisé pour décrire les approximations de fermeture orthotrope (Éq. 4.13)
C_I	Coefficient de l'interaction (Éq. 2.16)
C_I^*	Coefficient de diffusion (Éq. 2.20)
D	Diamètre moyenne des fibres (m)
det( )	Déterminant du tenseur
D_r	Coefficient de diffusion
$\overline{D}_r$	Coefficient de diffusion des suspensions concentrées (Éq. 2.26)
D_{r0}	Coefficient de diffusion d'une suspension diluée (Éq. 2.26)
E	Énergie nécessaire pour l'orientation des fibres par unité de volume (kJ/m^3)
F	Force normale agissante sur le plateau (N)
f	Paramètre scalaire de l'orientation

G	Energie libre de Gibbs (Éq. 2.28) ou Fonction du rapport de forme des fibres (Éq. 4.19)
G'	Module élastique (Pa)
G''	Module visqueux (Pa)
h	Distance moyenne entre deux fibres (m)
H	Entrefer entre deux disques dans la géométrie du rhéomètre (m)
$\mathbf{I}$	Tenseur diagonal de l'inertie effective de l'ensemble des fibres dans un système non-dilué (Éq. 6.7)
K	Constante de l'équation de Carter (Éq. 2.5) ou la rigidité de haltère (Éq. 2.37)
k_B	Constante de Boltzmann (1.3805×10^{-23} J/°K)
L	Longueur moyenne des fibres (m)
M	Constante empirique dans l'équation (2.4)
M_i	Moment angulaire d'une fibre
M_n	Masse moléculaire moyenne en nombre (g/mol)
M_w	Masse moléculaire moyenne en poids (g/mol)
n	Concentration en nombre des fibres (-)
n_0	Concentration en nombre du maximum tassement de fibres (-)
N_1	Première différence de contraintes normales (Pa)
N_2	Deuxième différence de contraintes normales (Pa)
n_{eff}	Concentration en nombre effective (-)
N_p	Nombre des particules (-)
P	Probabilité de la présence d'une fibre orientée (Éq. 2.8)
$\mathbf{p}$	Vecteur unitaire dans la direction de l'axe de la particule
P	Pression isotrope (Pa)
$\dot{p}_i$	Mouvement rotationnel du vecteur $\mathbf{p}$ (s^{-1})
PB	Polybutène sans fibre
PB05	Polybutène avec 1.58% en volume de fibres
PB10	Polybutène avec 3.27% en volume de fibres

CHAPITRE I - INTRODUCTION

De plus en plus souvent, les matériaux plastiques remplacent les matériaux traditionnels notamment grâce à leur faible masse volumique et leurs prix compétitifs. De ce fait, leurs propriétés mécaniques doivent être comparables. L'introduction de charges permet de renforcer les polymères. Les charges fibrillaires sont connues pour donner les meilleurs résultats et sont donc souvent employées.

Parmi ces composites, on peut nommer les thermoplastiques chargés de fibres courtes mis en forme par extrusion, par injection et par thermoformage ainsi que les GMT (glass-mat-reinforced thermoplastics) de fibres courtes. Les fibres courtes sont également utilisées pour renforcer des matrices métalliques et céramiques, mais ici nous nous intéressons uniquement aux composites à matrices polymères.

Les propriétés mécaniques des composites fibres courtes ne sont pas aussi performantes que celles des composites renforcés par des fibres continues. Pourtant, les composites thermoplastiques fibres courtes sont une classe importante des matériaux « haute performance » qui comble l'écart entre les matériaux non-renforcés et ceux renforcés avec des fibres continues. Ces matériaux présentent l'avantage d'être mis en forme avec le même type d'équipement que les polymères non chargés. Les propriétés mécaniques des pièces en composite fibres courtes sont intimement liées au procédé de mise en forme utilisé. Ces propriétés sont anisotropes et le renfort maximum est obtenu dans la direction de l'orientation des fibres dans la pièce. Pendant l'écoulement à travers les différentes géométries de la machine de mise en forme, les fibres transportées par le fluide subissent des contraintes, se cassent, s'orientent et se figent lors du refroidissement.

Pour concevoir des pièces de composites fibres courtes, on doit connaître la façon dont le procédé influence l'orientation des fibres. Dans un scénario simple (Tucker et Advani 1994), une pièce préliminaire doit être conçue, puis le procédé de la mise en forme

doit être simulé. Les données de la simulation seront dans un premier temps utilisées pour calculer le sens de l'orientation des fibres dans la pièce moulée. Ces données concernant l'orientation des fibres seront ensuite employées pour caractériser les propriétés mécaniques en chaque point de la pièce. Ces propriétés vont donc servir pour l'analyse des contraintes en fonction desquelles on peut juger si la pièce correspond à la performance désirée. Enfin, à partir des données issues de la simulation, le procédé de mise en forme, le matériau et la géométrie de la pièce peuvent alors être ajustés. Dans cette optique, des logiciels sont déjà commercialisés (Akay et Reifschneider 1990, Friedl et Brouwer 1991). Plusieurs modèles ont déjà été développés pour décrire le comportement rhéologique de composites fibres courtes, cependant, la description reste qualitative pour des systèmes concentrés de fibres. Il est donc nécessaire de développer ou de modifier un modèle pour avoir une meilleure corrélation entre les prédictions du modèle et les résultats expérimentaux.

La rhéologie des suspensions de fibres joue un rôle fondamental dans l'optimisation d'un procédé de mise en forme et elle ne peut pas être séparée de la microstructure interne des matériaux. Chaque élément du matériau se déforme lors de la mise en oeuvre, ce qui modifie la microstructure et les propriétés rhéologiques de ce dernier. Les propriétés intrinsèques de la matrice (son comportement rhéologique) et celles des fibres en suspension (le rapport de forme, la flexibilité, la concentration de fibres, la distribution de la longueur des fibres, etc.) ont une grande influence sur l'orientation des fibres et donc, sur la structure finale et les propriétés des pièces fabriquées. Pour obtenir une pièce de bonne qualité, on utilise habituellement des concentrations élevées de fibres. Dans ce cas, les interactions fibre-fibre influencent significativement le comportement rhéologique du composite. Il est donc nécessaire de bien connaître la façon dont ces interactions peuvent influencer le comportement rhéologique des systèmes chargés de fibres, pour ensuite pouvoir le décrire à partir d'un modèle adéquat.

Cette étude comprend deux objectifs principaux : la compréhension de l'écoulement de ces suspensions avec plusieurs types de matrice (viscoélastique,

newtonienne, élastique) et la description du comportement rhéologique par un modèle approprié.

Dans la première partie de ce travail, le comportement rhéologique des composites polypropylène fibres de verre courtes est étudié et décrit par le modèle de Folgar et Tucker (1984), couplé avec l'équation constitutive de Lipscomb (1987). Ce modèle prédit, qualitativement, de manière satisfaisante le comportement des suspensions de fibres mais il présente un inconvénient : le mouvement prédictif des fibres apparaît plus rapide que dans la réalité. Ce modèle a donc été modifié.

Afin de mieux appréhender et comprendre les effets résultant de la présence de fibres dans des milieux de nature différente, la matrice viscoélastique du composite commercial (un polypropylène) a été remplacée par une matrice newtonienne (un polybutène) ainsi que par une matrice élastique avec une viscosité constante (un fluide de Boger). Les propriétés rhéologiques de ces suspensions modèles ont été étudiées dans la deuxième partie.

Afin de modifier d'une manière élégante le modèle de Jeffery, Grmela *et al.* (2003) ont développé un modèle incluant le moment angulaire et l'inertie des fibres afin de ralentir le mouvement des fibres. Dans la dernière partie de notre travail, les prédictions d'une version modifiée de ce modèle ont été comparées à celles du modèle de Folgar et Tucker pour décrire le comportement rhéologique des suspensions non-diluées de fibres dans un milieu newtonien.

CHAPITRE II - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Introduction

Les composites fibres courtes sont renforcés par des fibres ayant une longueur faible par rapport aux dimensions de la pièce. Ils peuvent être considérés comme des suspensions uniformes de cylindres caractérisées (Tucker et Advani 1994) soit par la fraction volumique des particules ϕ et le rapport de forme $r=L/D$, où L est la longueur des fibres et D est leur diamètre, soit sous forme de densité en nombre n (particules par unité de volume). Une suspension est diluée si :

$$\phi << \frac{1}{r^2} \qquad \text{ou} \qquad n << \frac{1}{L^3} \tag{2.1}$$

Dans ces suspensions, les particules sont indépendantes de façon hydrodynamique, ce qui équivaut à ce que les champs de vitesse de ces différentes particules ne se chevauchent pas. Pour des fibres longues et minces ($r >> 1$), cela implique une fraction volumique très petite. Si la fraction volumique des fibres augmente, la suspension est dite semi-diluée :

$$\frac{1}{r^2} << \phi << \frac{1}{r} \qquad \text{ou} \qquad \frac{1}{L^3} << n << \frac{1}{L^2 D} \tag{2.2}$$

Dans ce régime, les fibres se touchent rarement, mais les interactions hydrodynamiques existent entre les fibres dues aux perturbations de la vitesse du fluide causées par des fibres voisines. Si la fraction volumique augmente encore, on atteint le régime concentré :

$$\phi > \frac{1}{r} \qquad \text{ou} \qquad n > \frac{1}{L^2 D} \tag{2.3}$$

Dans ce cas, la distance moyenne inter-fibre est de l'ordre du diamètre des fibres, donc chaque fibre peut toucher ses voisines avec des forces de contact agissant entre elles. La figure 2.1 montre les différents régimes en fonction de la fraction volumique et du rapport de forme et permet de constater que la plupart des composites commerciaux sont dans le régime concentré (Tucker et Advani 1994).

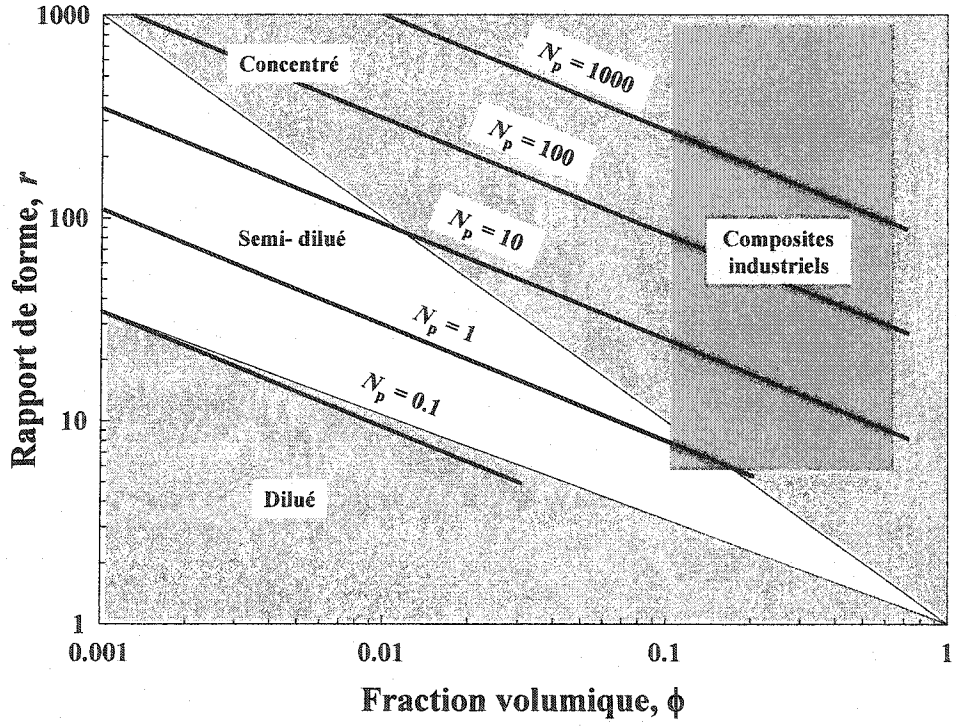


Figure 2.1. Plan des régimes de concentration et du nombre de particules N_p pour des suspensions de fibres. La zone hachurée correspond aux composites de fibres courtes les plus utilisés, (Tucker et Advani 1994).

Pour des concentrations très élevées, les forces de contact entre les fibres deviennent dominantes et les interactions hydrodynamiques négligeables. Dans ce cas, le composite présente une contrainte seuil (White 1979; Kitano et Kataoka 1981a) qui est due aux forces de friction entre les fibres. La raison pour laquelle ces forces de friction existent, est due au fait que, dans ce cas, la fraction volumique dépasse la fraction volumique de tassement (packing) maximum des fibres rigides. En conséquence, les fibres doivent se courber de façon élastique et elles s'exercent des forces normales aux

points de contact avec les autres. Quand une déformation est appliquée sur un tel réseau de fibres, les fibres glissent les unes sur les autres, produisant des forces de friction. Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés à des suspensions semi-diluées (1.6 et 3.3 % volumique) et modérément concentrées (7 et 11.5 % volumique) où des forces hydrodynamiques ainsi que des forces de contact fibre-fibre sont présentes.

2.2. Propriétés rhéologiques des suspensions de fibres courtes

2.2.1. Régime permanent

Des suspensions de particules dans des milieux newtoniens ou non-newtoniens peuvent fournir une dissipation visqueuse supplémentaire et augmenter le comportement non-newtonien de la matrice durant l'écoulement. L'amplitude de ces changements dépend des propriétés ainsi que de l'orientation des fibres.

2.2.1.1. Viscosité en cisaillement

Pour des suspensions de particules solides, la viscosité relative ($\eta_r = \eta/\eta_m$ avec η la viscosité de la suspension et η_m la viscosité de la matrice) est souvent une fonction de la fraction volumique du solide. Une grande variété des équations a été suggérée, par de nombreux auteurs, pour décrire la variation de la viscosité en fonction de la concentration (Metzner 1985). Une des expressions empiriques sous une forme très simple est l'équation de Maron et Pierce (1956) qui a été évaluée d'une façon précise par Kataoka *et al.* (1978) et Kitano *et al.* (1981) :

$$\eta_r = \left[1 - (\phi/M)\right]^{-2} \tag{2.4}$$

avec la constante empirique M qui a une valeur de 0.68 pour des sphères lisses.

Maintenant qu'est-ce qui arrivera si les particules solides ne sont plus sphériques? La figure 2.2 présente la viscosité relative en fonction de la concentration de différentes suspensions de particules solides dans des polymères fondus. Les valeurs numériques de chaque courbe caractérisent le paramètre M de l'équation 2.4. Ces données montrent que la

viscosité d'une suspension peut généralement être prédite sur une grande plage de concentration à l'aide du paramètre *M*. Kitano *et al.* (1981) ont démontré que le paramètre *M* diminue linéairement avec le rapport de forme pour des suspensions de fibres courtes (r = 6 à 27) dans des polymères fondus. Kitano et Kataoka (1981b) ont aussi affirmé l'effet important du rapport de forme de fibres plus longues (r = 45 à 120) sur la viscosité relative des suspensions de fibres de Vinylon dans du polyacrylamide. Ils ont également démontré que le diamètre des fibres jouait un rôle important dans les suspensions de fibres. Goto *et al.* (1986b) ont observé les mêmes effets du rapport de forme et de la concentration sur la viscosité relative pour des suspensions de fibres de verre, de nylon et de Vinylon dans de la glycérine. Ils ont également observé que la viscosité relative est une fonction croissante de la flexibilité des fibres, une observation qui a été confirmée par Kitano *et al.* (1984b).

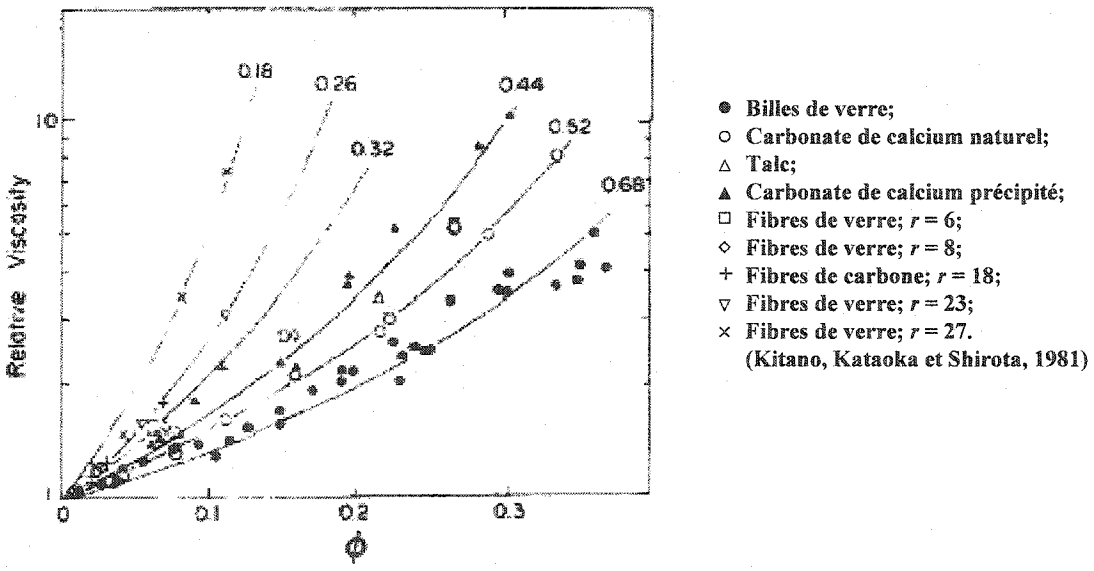


Figure 2.2. Viscosité relative en fonction de la concentration de différentes suspensions de particules solides dans des polymères fondus. Les valeurs numériques de chaque courbe caractérisent le paramètre *M* de l'équation 2.4 (Metzner 1985).

D'autre part, pour les suspensions de fibres, en plus de la fraction volumique et des propriétés des fibres, les fonctions rhéologiques relatives sont également fonction de l'orientation des fibres et des propriétés de la matrice. Un très grand nombre d'expressions est disponible pour exprimer la viscosité des suspensions de fibres. La plupart des

expressions, en plus de la fraction volumique prennent en compte le rapport de forme des particules, et pour quelques-unes, le nombre de Peclet, noté Pe ($Pe = \dot{\gamma}/D_r$ avec D_r le coefficient de diffusion en rotation et $\dot{\gamma}$ est la valeur scalaire du tenseur du taux de déformation).

En augmentant la viscosité de la matrice, Kitano et Kataoka (1981b) ont démontré que la viscosité relative diminuait pour des suspensions de fibres dans des solutions de différentes concentrations de polyacrylamide dans de l'eau. D'autres résultats (Charrier et Rieger 1974, Han *et al.* 1978, Crowson *et al.* 1981, Kitano *et al.* 1981, Chan *et al.* 1983) indiquent que, notamment pour des polymères fondus et des solutions concentrées de polymères, la viscosité de la suspension s'approche de celle de la matrice (c'est-à-dire, $\eta_r = 1$). Les effets de la présence des fibres sont moins marqués pour des suspensions à matrice viscoélastique.

Czarnecki et White (1980) ont étudié le comportement d'un polystyrène sans fibre et d'un polystyrène chargé de fibres. Leurs résultats indiquent que la viscosité en cisaillement a une augmentation plus marquée à bas taux de cisaillement avec le taux de fibres pour le polymère chargé, tendance confirmée par Kitano *et al.* 1980, Crowson et Folkes (1980), Kamal et Mutel (1985), Becraft et Metzner (1992). À bas taux de cisaillement, le plateau newtonien tend à disparaître, donc le domaine pseudoplastique s'étend vers les faibles taux de cisaillement (Crowson et Folkes 1980). Pour des fractions volumiques importantes ou des rapports de forme élevés de fibres, on observe la disparition totale du plateau newtonien et même une augmentation de la pente de la courbe de viscosité à bas taux de cisaillement (Kitano *et al.* 1980, Kitano et Kataoka 1981a, Laun 1984). Goto *et al.* (1986b) ont également remarqué que les influences de la fraction volumique et du rapport de forme diminuaient avec le taux de cisaillement, ce qui doit être le résultat d'un changement dans l'état de l'orientation des fibres lors de la mesure. Plusieurs auteurs ont apporté les mêmes conclusions pour des suspensions avec une matrice viscoélastique (Chan *et al.* 1978, Czarnecki et White 1980, Kitano *et al.* 1984b, Ganini et Powell 1986, Greene et Wilkes 1995).

Milliken *et al.* (1989) ont évalué l'influence de l'orientation des fibres sur la viscosité d'une suspension de fibres. Ils ont utilisé la technique de la bille tombante. Leurs résultats en comparaison avec ceux de Mondy *et al.* (1990) montrent que la viscosité d'une suspension avec des fibres réparties d'une façon aléatoire au début de la mesure, est plus importante que lorsque les fibres deviennent alignées selon la vitesse de la bille.

2.2.1.2. Viscosité en élongation

Les fibres résistent très peu à un mouvement de cisaillement parallèle ou perpendiculaire à leurs axes. L'écoulement en cisaillement tend à aligner les fibres de façon parallèle au plan du cisaillement, où elles exercent alors une résistance minimale à la déformation. Cependant, dans une suspension, les fibres résistent à l'étirement du fluide tout au long de leurs axes. Le champ d'écoulement aligne les fibres dans la direction de l'étirement, où les fibres exercent dans une résistance maximale au mouvement en élongation (Batchelor 1970). Les suspensions de fibres ont des viscosités en élongation élevées dans la direction des fibres, et encore plus grandes pour une élongation uniaxiale établie. Les suspensions de fibres ont une viscosité beaucoup plus faible dans un cisaillement simple établi que dans une élongation uniaxiale établie. Dans ce cas, le rapport de la viscosité en élongation sur la viscosité (dit rapport de Trouton, η_e/η) est nettement supérieur à 3.

Gibson and McClelland (1986) se sont servis de la méthode de Cogswell (1972) pour calculer la viscosité en élongation des polymères renforcés de fibres longues. Selon ces auteurs, la viscosité en élongation peut devenir cent fois plus élevée que la viscosité en cisaillement lorsqu'on ajoute des fibres longues. Il montre également que les viscosités de polypropylènes chargés de fibres longues ou de fibres courtes sont voisines. D'après Thomasset (1994), la viscosité en élongation calculée par la méthode de Binding (1988) est supérieure de 10 % à celle obtenue par la méthode de Cogswell (1972). Le rapport de Trouton (η_e/η) de l'ordre de 50 a été obtenu pour des polypropylènes renforcés de 30 % de fibres longues. Thomasset (1994) a également observé que la viscosité en élongation

augmente de façon importante avec la concentration en fibres, et également avec la longueur des fibres.

2.2.1.3. Différences de contraintes normales

Un certain nombre d'effets importants sur l'écoulement des polymères fondus peut être attribué au fait que des polymères fondus présentent des différences de contrainte normales dans des écoulements en cisaillement. Les différences de contraintes normales, une propriété rhéologique très courante pour les polymères fondus, se présentent dans d'autres types de fluides comme les suspensions de particules sphériques et non-sphériques. Certaines théories (Dinh et Armstrong 1984, Altan *et al.* 1989, Malamataris et Papanastasiou 1991) prédisent que les différences de contraintes normales dans un cisaillement simple sont très faibles ou nulles sauf dans le cas des périodes transitoires où l'orientation des fibres n'a pas encore atteint le régime permanent. Pourtant, plusieurs auteurs ont observé qu'en cisaillement permanent, la première différence de contrainte normale, notée N_1, des suspensions non diluées de fibres à base d'un fluide newtonien est non nulle.

Carter (1967), ainsi que Carter et Goddard (1967) ont mesuré des premières différences des contraintes normales non nulles pour des suspensions de fibres de verre (r = 57, 114 et 228; $\phi = 0.005 - 0.02$) dans un polybutène newtonien (μ = 18.6 Pa.s). Carter (1967) a démontré que la première différence des contraintes normales varie presque linéairement avec le taux de cisaillement et la concentration des fibres dans une échelle log-log. Kitano et Kataoka (1981), Goto *et al.* (1986), Zirnask *et al.* (1994) ont observé que la première différence des contraintes normales de suspensions semi-diluées et concentrées de fibres augmente avec la concentration, le rapport de forme et la flexibilité des fibres tandis que la pente de N_1 versus $\dot{\gamma}$ diminue avec l'augmentation de ces paramètres.

Carter (1967) a proposé un modèle pour des suspensions non-diluées de fibres à grand rapport de forme dans un fluide newtonien, en supposant que les collisions entre

les fibres étaient la cause majeure pour avoir des contraintes normales non nulles dans un écoulement établi. On a alors N_1 qui vaut :

$$N_1 = K\eta_m\dot{\gamma}\frac{\phi r^{3/2}}{\ln 2r - 1.8} \tag{2.5}$$

où η_m est la viscosité de la matrice et K est une constante. Un grand nombre d'auteurs ont appliqué ce modèle à leurs résultats expérimentaux (r = 40 – 430) et leurs résultats normalisés par les constantes de cette équation se regroupent dans une même plage de K variant de 0.04 à 0.27 (Carter 1967, Kitano et Kataoka 1981, Goto *et al.* 1986, Zirnask *et al.* 1994, Petrich *et al.* 2000b). Il a été rapporté également que la plage des valeurs de K peut changer en fonction de la flexibilité ou en fonction du rapport de forme des fibres (s'il est petit).

Malgré les premières différences de contraintes normales mesurées, aucun déphasage entre la contrainte et la déformation n'a été détecté lors des essais en cisaillement oscillatoire. Plusieurs auteurs ont conclu que la première différence de contrainte normale observée ne pourrait pas être considérée comme des propriétés élastiques de la suspension, mais seulement comme un phénomène lié aux interactions entre les fibres durant l'écoulement, due à l'anisotropie de l'orientation et de la forme des particules. D'après leurs études, Zirnsak *et al.* (1994) ont déduit que, malgré le fait que les suspensions de fibres à base d'un fluide newtonien montrent un effet Weissenberg, elles ne présentent pas pour autant les autres propriétés viscoélastiques (par exemple la diminution du gonflement en sortie de filière). Chan *et al.* (1978), Czarnecki *et al.* (1980), Kitano *et al.* (1984) Greene et Wilkes (1995), ainsi que Barbosa *et al.* (1995) ont apporté les mêmes conclusions pour des suspensions à base de polymères fondus.

2.2.2. Régime dynamique

Le cisaillement oscillatoire des polymères est utilisé de façon extensive pour caractériser leurs propriétés viscoélastiques et pour les relier à leurs structures (Ferry 1970). Pour cela, il est approprié de séparer le comportement linéaire et non-linéaire. Le régime

linéaire correspond à des déformations si petites que la valeur de l'amplitude de déformation, γ_0, n'affecte pas les propriétés et la structure du polymère. Le cisaillement oscillatoire de faible amplitude est par conséquent, une bonne technique en rhéométrie pour l'obtention du spectre viscoélastique linéaire des matériaux. Pourtant, les fluides complexes comme les cristaux liquides et les suspensions de fibres non-browniennes (caractérisés par une orientation ou une distribution de l'orientation préférentielle) montrent un comportement complexe en cisaillement oscillatoire. En particulier, l'orientation du matériau peut se développer lentement après un certain nombre de cycles à une configuration préférentielle par le cisaillement oscillatoire. Comme la rhéologie de ces matériaux est très sensible à leur orientation, leurs propriétés viscoélastiques apparentes changeront lentement avec le temps.

Kitano *et al.* (1984) ont exploré les propriétés viscoélastiques linéaires des suspensions concentrées de polyéthylène et de fibres de verre pour une échelle de temps importante (avec une déformation $\gamma_0 = 0.035$ et $\omega = 0.01 - 10$ rad/s). Ils ont montré que les modules élastique (G') et visqueux (G'') augmentent avec le taux de fibres et cette augmentation diminue avec l'augmentation de la fréquence de sollicitation. Les travaux de Greene et Wilkes (1995) appuient les dernières conclusions de Kitano *et al.* (1984). Ils ont également remarqué que les fibres augmentent la composante élastique (G') plus que la composante visqueuse (G'') à de basses fréquences et de manière moindre à hautes fréquences. De plus, les fibres augmentent les valeurs de G'' à basses fréquences tandis qu'à hautes fréquences, elles deviennent plus alignées et contribuent de façon moins marquée à modifier les valeurs du module. Greene et Wilkes (1995) ont remarqué que, comme pour les résultats du régime permanent, les fibres augmentent la nature élastique et visqueuse des composites à basses fréquences, ce qui est moins sensible à de hautes fréquences; pourtant, le principe de Cox-Merz ne s'applique pas aux suspensions étudiées. Selon les auteurs, cette différence est due à la formation d'une structure à faible fréquence qui est différente de celle induite par un écoulement en régime permanent.

Kim et Song (1997) ont étudié l'influence de l'amplitude de déformation de la fréquence d'oscillation et du temps de précisaillement sur la viscosité complexe d'une suspension de polystyrène. Ils ont associé leurs études rhéologiques avec des observations en microscopie optique pour mesurer l'orientation des fibres. Ils ont pu conclure que l'orientation des fibres, spécialement pour des fractions volumiques et des temps de cisaillement élevés, est la raison de la diminution de la viscosité.

Harlen et Koch (1997) ont modélisé une suspension diluée de fibres non-browniennes dans un fluide d'Oldroyd B. En l'absence de contact de corps rigides, il n'existe pas de changement net dans l'orientation des fibres dans un fluide newtonien pour des cycles complets de cisaillement oscillatoire. Cependant, le comportement non-linéaire d'un fluide viscoélastique peut donner la possibilité d'un changement net de l'orientation des fibres dans un cycle. Dans une suspension diluée, sous un cisaillement en régime permanent, les fibres suivent initialement les orbites de Jeffery, puis dérivent lentement jusqu'à ce qu'elles s'alignent selon l'axe de rotation. Dans le cas d'un cisaillement oscillatoire, des cisaillements permanents multiples ont été observés sur des points fixés au long des axes d'écoulement et de rotation. L'orientation préférentielle de longue durée qui est fonction de l'amplitude de déformation et de l'orientation initiale de la fibre, est déterminée par la rotation de la fibre durant un cycle d'oscillation. Quand les fibres sont soumises à de grands changements de leur orientation durant un cycle complet, elles tendent à s'orienter selon l'axe de rotation comme dans le cas d'un cisaillement permanent.

Kim et Song (1997) ont observé un changement selon l'axe de l'écoulement dans leurs études des effets du cisaillement oscillatoire sur l'orientation des fibres et la viscosité des polymères fondus renforcés de fibres. Mais leur travail n'est pas comparable aux prédictions de Harlen et Koch (1997), en raison de la nature très élastique du polymère fondu et de la présence d'interactions hydrodynamiques entre les fibres. Petrich *et al.* (2000a) ont poursuivi les travaux théoriques de Harlen et Koch (1997) au niveau expérimental, en étudiant une suspension diluée de fibres de proprionate d'acétate de cellulose (CAP) (r = 13) et de carbone (r = 60) dans un fluide de Boger (PB/PIB). La

théorie prédit correctement l'ordre de grandeur de l'orientation des fibres mesurée expérimentalement.

2.2.3. Régime transitoire

Lors des essais en régime transitoire réalisés avec des suspensions de fibres, la viscosité mesurée passe par un maximum très marqué précédant la valeur stationnaire (Laun 1984, Bibbo 1985, Mutel et Kamal 1986, Ausias 1991, Greene et Wilkes 1995). La première différence des contraintes normales montre également un maximum encore plus marqué et à une déformation encore plus élevée que pour la viscosité (Laun 1984). Ces maxima de la viscosité et de la première différence des contraintes normales sont quasi inexistants pour un polymère non chargé ou pour un polymère chargé de particules sphériques. Ils sont donc caractéristiques de la présence des fibres, de l'évolution de leur distribution d'orientation et des contacts mécaniques entre les fibres (Laun 1984). Ce dernier a également étudié la relaxation de la contrainte de cisaillement après le régime permanent. Il a observé que l'ajout de fibres de verre tout comme celui de billes de verre, n'a aucun effet sur $T_{1/2}$, le temps nécessaire pour que la contrainte arrive à 50% de sa valeur initiale.

Laun (1984) et Ausias (1991) montrent qu'à cause de l'écoulement en cisaillement, le pic de viscosité est lié au passage d'une orientation désordonnée des fibres (mais pas nécessairement isotrope) à un alignement dans la direction de l'écoulement. Laun (1984) interprète le pic de viscosité de façon suivante : lors d'une déformation, comme la fibre est rigide, elle ne se déforme pas avec le fluide, et cela constitue une source de dissipation d'énergie qui n'existe pas dans le cas d'un fluide non chargé. Cette dissipation d'énergie supplémentaire est très inférieure quand la fibre est orientée selon l'axe de rotation ou la direction de l'écoulement. On peut donc s'attendre à ce que la viscosité soit maximale pour des fibres orientées à 45° par rapport à la direction de l'écoulement.

Bibbo *et al.* (1985) montrent que la viscosité transitoire est une fonction de la déformation et non pas du temps et de la vitesse de cisaillement séparément. Ils utilisent

une suspension semi-concentrée de fibres rigides dans une matrice newtonienne. Un échantillon précisaillé ne présente plus de pic de viscosité (Mutel et Kamal 1987) car les fibres, au départ de l'essai, sont déjà orientées dans la direction de l'écoulement. L'amplitude de pic de viscosité est fonction du rapport de forme (Laun 1984), de la concentration (Laun 1984, Ausias *et al.* 1992) et de la distribution d'orientation initiale des fibres (Souloumiac 1996). La taille de l'entrefer de la géométrie du rhéomètre affecte l'amplitude du pic de viscosité : quand celle-ci diminue, l'amplitude du maximum de couple diminue également et la déformation au maximum de couple augmente (Souloumiac 1996).

Pour Cohen (1987), les propriétés viscoélastiques du fluide impliquent que les fibres finissent par s'orienter dans l'axe de rotation. L'élasticité de la matrice se manifeste d'autant plus que le taux de cisaillement est élevé, ce qui expliquerait que les fibres agissent peu ou pas du tout sur la viscosité, à taux de cisaillement élevé. Mais cette orientation n'a pas été observée pour des composites thermoplastiques fibres courtes. Pour ces matériaux, le cisaillement oriente principalement les fibres dans la direction de l'écoulement (Laun 1984, Ausias 1991). En fait, une fibre qui quitte la position orientée dans le sens de l'écoulement pour commencer une nouvelle rotation, augmente la distorsion des lignes de courant (Laun 1984). Cette distorsion est pour ce dernier, la cause d'une contrainte normale dans la matrice viscoélastique qui maintient la fibre dans la position orientée dans le sens de l'écoulement. Donc les fibres, à fort taux de cisaillement, restent alignées dans la direction de l'écoulement ce qui explique que l'augmentation de la viscosité est faible.

À plus faible taux de cisaillement, la position orientée dans le sens de l'écoulement n'est plus stable car la contrainte normale évoquée par Laun (1984) est trop faible. Les fibres tournent de façon périodique, et celles qui ne sont ni dans la direction de l'écoulement, ni dans la direction de rotation, mais qui ont un certain angle avec le sens de l'écoulement, augmentent la viscosité du composite. L'interprétation de Laun a l'avantage

d'expliquer le rôle des fibres à taux de cisaillement élevé comme à faible taux de cisaillement.

Certains auteurs comme Yamane *et al.* (1994) parlent d'agrégation des fibres à faibles taux de cisaillement et pour les thermoplastiques fortement chargés. Kamal et Mutel (1985) émettent l'hypothèse d'une structure, voire d'un réseau, formé par les fibres. Ces deux interprétations sont complémentaires de celle formulée par Laun pour expliquer, à faible taux de cisaillement, la forte contribution des fibres à la viscosité, mais deviennent indispensables pour expliquer l'existence d'un seuil d'écoulement.

Ganini et Powell (1986) observent un second pic de viscosité lors de l'application d'un second démarrage dans le sens opposé du premier pour des suspensions semi-concentrées et concentrées avec une matrice newtonienne. Plus récemment, Ramazani *et al.* (1999) ont étudié des solutions semi-concentrées et concentrées de fibres de verre en suspension dans un fluide de Boger. Ils observent qu'un échantillon précisaillé exposé une nouvelle fois au même taux de cisaillement atteint directement sa viscosité permanente tandis que le pic de viscosité est toujours visible pour un cisaillement avec un taux différent de celui du précisaillement. Ces derniers résultats tendent à montrer que l'état de l'orientation finale, induit par un cisaillement dépend non seulement de la déformation mais aussi du taux de cisaillement.

2.2.4. Effets de l'entrefer de la géométrie du rhéomètre

Les suspensions de fibres sont responsables de difficultés expérimentales dues à leur grande microstructure à l'échelle des fibres. Les fibres ont souvent une taille d'ordre du millimètre et donc elles peuvent interférer avec les dimensions de la géométrie du rhéomètre. Pour les rhéomètres à géométrie plan-plan ou cône-plan, la couche voisine de la surface ne représentent pas la réponse réelle. Cette dernière dépend de l'angle du cône pour une géométrie cône-plan et de la taille de l'entrefer pour une géométrie plan-plan. C'est pourquoi, cet entrefer doit être suffisamment important pour que les effets induits par les parois de la géométrie soient négligeables.

Des études ont montré que le rapport entre la taille de l'entrefer de l'appareil de mesure et la longueur des fibres doit être supérieur à trois pour que les effets de parois n'affectent pas la réponse réelle. Attanasio *et al.* (1972) et Blakenay (1966) ont confirmé ce résultat numérique à la fois pour une suspension diluée et pour une suspension semi-diluée.

D'après certains auteurs, un entrefer trop faible peut générer un comportement rhéofluidifiant. Kitano et Kataoka (1981) rapportent ce type de comportement pour des suspensions non-diluées de fibres de Vinylon dans une huile silicone, en utilisant un rhéomètre cône-plan avec un entrefer plus faible que la longueur des fibres. Alors que Ganani et Powell (1986) ont obtenu un comportement newtonien pour des suspensions de fibres de verre dans un fluide newtonien en utilisant un rhéomètre plan-plan avec un entrefer plus grand que la longueur des fibres. Bibbo *et al.* (1985 et 1988) ont examiné les effets de la paroi en utilisant des géométries plan-plan et cône-plan pour des suspensions non-diluées de fibres dans une matrice newtonienne. Ils ont conclu que les effets de paroi deviennent minimes pour un entrefer 1.2 fois plus grand que la longueur des fibres. Petrich *et al.* (2000b) ont respecté le rapport de 3 sur 1 tout en mesurant la différence de contrainte normale pour différents entrefers, afin de s'assurer que les effets de parois n'influencaient pas leurs mesures.

2.3. Théorie

2.3.1. Définitions et propriétés de base

On suppose que chaque fibre est une particule axisymétrique rigide, comme un cylindre avec une longueur et un diamètre uniformes (figure 2.3).

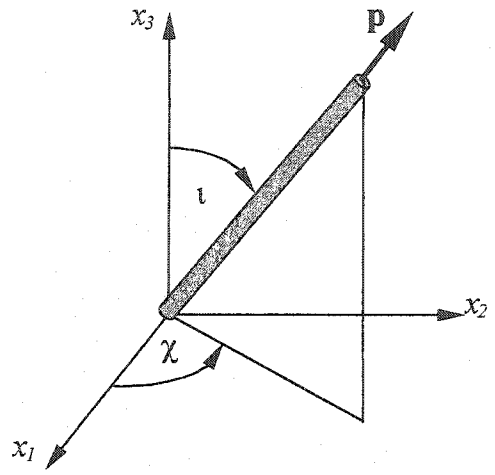


Figure 2.3. Orientation d'une particule axisymétrique décrite soit par deux angles ι et χ soit par un vecteur unitaire **p** dirigé dans l'axe de la particule.

La discussion présente est restreinte à une concentration de fibres (nombre de fibres par unité de volume) uniforme dans l'espace, mais l'orientation des fibres peut ne pas l'être. Avec ces hypothèses, l'orientation d'une telle particule peut être décrite par deux angles ι et χ ou un vecteur **p** dans la direction de l'axe de la particule. Ces deux descriptions sont reliées de la façon suivante :

$$p_1 = \sin\iota\cos\chi; \qquad p_2 = \sin\iota\sin\chi; \qquad p_3 = \cos\iota \tag{2.6}$$

où (p_1, p_2, p_3) sont les composantes cartésiennes de **p**. Le choix du sens de **p** est arbitraire, puisque la tête et la queue de la particule sont identiques. Donc l'orientation des particules ne change pas si on remplace :

$$\mathbf{p} \rightarrow -\mathbf{p}; \qquad \iota \rightarrow \pi - \iota; \qquad \chi \rightarrow \pi - \chi \tag{2.7}$$

Dans plusieurs composites, les fibres peuvent être courbées. Pour décrire ce type de fibres, une description plus détaillée est nécessaire. Enfin, la plupart des modèles ne considèrent que des particules axisymétriques rigides.

Dans un composite, les fibres ne sont jamais alignées dans une même direction, même localement. Une description réaliste de l'état d'orientation doit tenir compte de

l'orientation de plusieurs fibres. Une approche consiste à considérer les fibres comme un échantillon d'une population infinie. On peut caractériser cette population avec une fonction de distribution d'orientation, $\psi(\iota, \chi)$ ou $\psi(\mathbf{p})$. La probabilité, P, de la présence d'une fibre orientée entre la plage ι_1 et $\iota_1+d\iota$, et χ_1 et $\chi_1+d\chi$ est définie avec :

$$P(\iota_1 \le \iota \le \iota_1 + d\iota,\ \chi_1 \le \chi \le \chi_1 + d\chi) = \psi(\iota_1, \chi_1)\sin\iota_1 d\iota d\chi \tag{2.8}$$

Puisque chaque fibre doit avoir une certaine direction, l'intégrale de cette fonction sur l'ensemble des angles peut être normalisée :

$$\int_{\chi=0}^{2\pi}\int_{\iota=0}^{\pi}\psi(\iota,\chi)\sin\iota d\iota d\chi = \int\psi(\mathbf{p})d\mathbf{p} = 1 \tag{2.9}$$

Ici $d\mathbf{p}$ montre l'intégrale sur toutes les valeurs possibles de $\mathbf{p}$, c'est-à-dire dans toutes les directions.

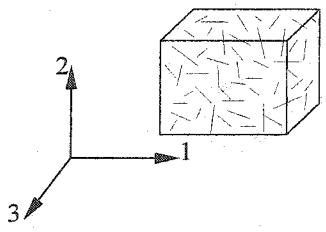
2.3.2. Tenseur d'orientation

Une autre alternative est de calculer une sorte d'orientation moyenne. On considère un petit volume dans le composite. Ce volume est assez grand pour contenir plusieurs fibres. Dans ce volume, il existe plusieurs fibres, avec chacune leur orientation. Pour décrire l'orientation de cette population de fibres, il est plus facile d'utiliser les moments de $\psi(\mathbf{p})$. Pour définir la structure microscopique du fluide, un tenseur d'ordre deux ou d'ordre quatre correspondant, respectivement, au deuxième ou au quatrième moment de l'orientation peut être introduit. Ces tenseurs sont définis en formant un produit dyadique du vecteur $\mathbf{p}$ et ensuite en intégrant ce produit avec la fonction de distribution sur toutes les directions possibles, soit :

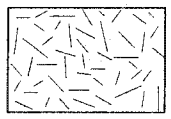
$$a_{ij} = \langle p_i p_j \rangle = \oint p_i p_j \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \mathbf{a}_2 \tag{2.10}$$

$$a_{ijkl} = \langle p_i p_j p_k p_l \rangle = \oint p_i p_j p_k p_l \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \mathbf{a}_4 \tag{2.11}$$

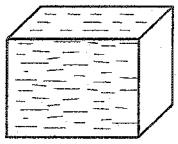
i, j, k et l ont des valeurs de 1, 2 et 3 dans toutes les combinaisons possibles. Les quantités a_{ij} et a_{ijkl} sont, respectivement, des tenseurs d'ordre deux et quatre, nommés les tenseurs d'orientation. L'interprétation physique des composantes du tenseur a_{ij} est très semblable à celle du tenseur de contrainte. La figure 2.4 en donne quelques exemples.



$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 1/3 & 0 & 0 \\ 0 & 1/3 & 0 \\ 0 & 0 & 1/3 \end{bmatrix} \quad \text{(a)}$$



$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{(b)}$$



$$a_{ij} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{(c)}$$

Figure 2.4. Exemples de différents états d'orientation : (a) orientation aléatoire en 3D, isotrope, (b) orientation aléatoire en 2D, (c) orientation alignée en 1D, (d'après Tucker et Advani, 1994).

La nature tensorielle de a_{ij} et a_{ijkl} est évidente dans leur définition. Elle est de sorte que leurs composantes peuvent être transformées d'une coordonnée à une autre en utilisant les lois habituelles de transformation. Ces tenseurs sont complètement symétriques ($a_{ij} = a_{ji}$) et en normalisant les conditions de l'équation (2.9) on peut obtenir la trace égale à un : $a_{ii} = 1$. De plus, on peut écrire les tenseurs d'ordre supérieur en fonction des tenseurs d'ordre inférieur de façon suivante : $a_{ijkk} = a_{ij}$ et $a_{ijklmm} = a_{ijkl}$.

2.3.3. Dynamique de l'orientation

Considérons le mouvement des fibres dans un fluide en mouvement. L'analyse classique de Jeffery (1922) traite une particule rigide unique dans un fluide newtonien

infini. On suppose que la vitesse non perturbée du fluide est une fonction linéaire de la position et que l'inertie et les forces du corps sont négligeables. Jeffery a résolu ce problème pour une particule ellipsoïdale. Un bilan des moments sur le centre de gravité de la particule nous conduit à l'équation du mouvement en rotation du vecteur de l'orientation **p** :

$$\dot{p}_i = -\frac{1}{2}\Omega_{ij}p_i + \frac{1}{2}\lambda\left(\dot{\gamma}_{ij}p_j - \dot{\gamma}_{kl}p_k p_l p_i\right) \tag{2.12}$$

Les tenseurs du taux de déformation et de la vorticité sont définis par :

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} + \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \tag{2.13}$$

$$\Omega_{ij} = \frac{\partial v_j}{\partial x_i} - \frac{\partial v_i}{\partial x_j} \tag{2.14}$$

où v_i représente la vitesse non perturbée du fluide. L'équation (2.12) montre que le vecteur **p** bouge comme un élément du fluide $\left(\dot{\gamma}_{ij}p_j\right)$, sauf qu'il ne peut pas être étiré, donc on soustrait la partie d'étirement du mouvement $\left(\dot{\gamma}_{kl}p_k p_l p_i\right)$. La particule tourne autour de l'axe **p**. λ est une constante qui dépend de la forme de la particule, $\lambda = (r^2-1)/(r^2+1)$. Pour une sphère, $\lambda = 0$, tandis que pour une particule mince λ tend vers 1. L'équation de Jeffery permet donc de prédire le mouvement des fibres cylindriques ou de toute autre particule semblable à une fibre. Cette équation prédit qu'une particule unique dans un écoulement en cisaillement simple aura une rotation périodique. Dans un écoulement en cisaillement pour une suspension diluée sans interaction fibre-fibre, le mouvement de la particule sera délimité dans l'espace $\iota - \chi$, et la particule repassera continuellement sur la même courbe nommée l'orbite de Jeffery. Plusieurs facteurs peuvent alors intervenir et changer la prédiction de l'orientation comme, par exemple, un comportement non-newtonien du fluide, des particules au environ de la paroi, des particules flexibles, etc. Ces facteurs sont généralement

mesurables mais ils affectent faiblement l'orientation. Par contre, à cause de l'interaction fibre-fibre, les fibres ne suivent plus les rotations de Jeffery et l'équation de Jeffery ne permet alors plus de décrire les concentrations plus élevées. Les interactions fibre-fibre ont été reconnues (Manson et Manley, 1957), mais leur modélisation même entre deux particules, est difficile, alors que les problèmes réels impliquent des interactions entre plusieurs fibres.

Plusieurs modèles tiennent compte des interactions liées à la théorie du mouvement brownien en rotation. Les effets de ce mouvement sur l'orientation des fibres ont été modélisés par une équation de l'évolution dans le temps de la fonction de distribution d'orientation $\psi(\mathbf{p})$ (équation de Fokker Planck) :

$$\frac{d\psi}{dt} = -\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\psi \dot{p}_i\right) + D_r \frac{\partial^2 \psi}{\partial p_i^2} \tag{2.15}$$

où D_r est le coefficient de diffusion avec comme unité [1/temps] et il dépend de la taille des particules, de la viscosité et de la température du fluide. Le premier terme décrit l'effet du champ de l'écoulement macroscopique, et le second donne l'effet du mouvement brownien sur la fonction de distribution. Le mouvement moyen en rotation de la fibre est montré par $\dot{p}_i$. Sans la déformation pour déplacer les fibres, $\dot{p}_i = 0$, le terme de diffusion se réduit aux gradients de ψ conduisant les fibres vers une orientation aléatoire. Si la suspension est déformée, $\dot{p}_i$ tend à aligner les fibres alors que le terme de diffusion en rotation s'oppose à l'alignement ; des fibres individuelles continuent à bouger, alors que la fonction de distribution $\psi(\mathbf{p})$ a atteint le régime établi. Plus l'écoulement est fort, plus les fibres s'alignent en régime permanent. Plus les taux de déformation sont faibles et les diffusions en rotation grandes, moins les fibres s'aligneront en régime établi. Un résumé des différents modèles tenant compte du terme de diffusion est présenté dans le tableau 2.1.

Folgar et Tucker (1984) ont proposé d'adopter l'équation 2.15 en posant $\lambda = 1$ dans l'équation de Jeffery et en supposant :

$$D_r = C_I \dot{\gamma} \tag{2.16}$$

avec C_I le paramètre du coefficient de l'interaction qui mesure l'intensité des interactions dans une suspension et $\dot{\gamma}$ la valeur scalaire du tenseur du taux de déformation.

Tableau 2.1. Différentes valeurs de D_r et de λ des équations de Fokker Planck et de Jeffery correspondant aux différentes théories représentant le mouvement de particules dans un fluide newtonien.

Modèle	**Paramètres des Matériaux**
Jeffery (1922)	$D_r = 0,\ \lambda = \dfrac{r^2 - 1}{r^2 + 1}$
Dinh et Armstrong (1984)	$D_r = 0, \lambda = 1$
Folgar et Tucker (1984)	$D_r = C_I \dot{\gamma}, \lambda = 1$

Kamal et Mutel (1989) ont proposé un modèle avec une valeur constante pour le D_r pour modéliser la variation transitoire de la fonction de distribution de l'orientation. Ils n'ont pas isolé la dépendance du coefficient de diffusion avec le taux de cisaillement et leurs résultats prédisent différentes orientations en régime établi pour différents taux de cisaillement. Par contre, les résultats expérimentaux rapportés par Bibbo et Armstrong (1988) indiquent que pour des suspensions avec des fractions volumiques modérées, le taux de déformation n'affecte pas l'orientation en régime établi. La raison pour laquelle la viscosité des suspensions ne dépend pas des résultats du régime établi, est que les particules sont trop grandes pour que le mouvement brownien soit important. Folger et Tucker (1984) ont proposé un modèle dans lequel le degré d'alignement des fibres en

régime établi est indépendant du taux de cisaillement, alors que, dans le modèle de Kamal et Mutel (1989), l'orientation est fonction du taux de cisaillement.

Avec les équations (2.10) et (2.11), Advani et Tucker (1987) ont transformé l'équation du ψ en une équation dynamique pour a_{ij}. L'équation de Jeffery peut être exprimée en fonction des tenseurs d'orientation :

$$\frac{Da_{ij}}{Dt} = -\frac{1}{2}\left(\Omega_{ik}a_{kj} - a_{ik}\Omega_{kj}\right) + \frac{1}{2}\lambda\left(\dot{\gamma}_{ik}a_{kj} + a_{ik}\dot{\gamma}_{kj} - 2\dot{\gamma}_{kl}a_{ijkl}\right) + 2C_I\dot{\gamma}\left(\delta_{ij} - \alpha_0 a_{ij}\right) \tag{2.17}$$

α_0 est une constante introduite pour satisfaire la trace unitaire de $\mathbf{a_2}$. Elle est égale à 2 pour une orientation en 2D et 3 pour une orientation en 3D. Cette approche tensorielle présente les avantages d'une représentation compacte et de l'efficacité des calculs. Par contre, le tenseur d'ordre quatre a_{ijkl} apparaît dans l'équation de a_{ij} et les informations sur ce tenseur d'ordre quatre ne sont pas disponibles car on utilise un tenseur d'ordre deux pour représenter l'état d'orientation. La seule façon d'arriver à un ensemble fermé d'équations, pour rapprocher les moments inconnus aux moments connus, est l'approximation de fermeture dont nous discuterons dans la partie suivante.

Dans l'approche phénoménologique suggérée par Folgar et Tucker (1984), C_I peut augmenter avec la fraction volumique ou le rapport de forme des fibres, car les interactions fibre-fibre deviennent plus fortes et plus fréquentes, ce qui est vérifié dans la plage des systèmes semi-dilués. Dans le régime concentré, les données montrent que C_I diminue avec l'augmentation de la concentration. Dans une suspension fortement concentrée de particules cylindriques, chaque particule sous l'effet de la contrainte de sa voisine tourne avec une vitesse similaire vers une orientation similaire. L'augmentation de la concentration implique donc un alignement plus important.

Le modèle de diffusion en rotation est strictement un modèle phénoménologique et la seule façon de trouver la valeur de C_I est de l'ajuster aux données expérimentales.

Plusieurs chercheurs se sont demandés s'il existe une base fondamentale pour utiliser le terme de diffusion en rotation pour modéliser les effets des interactions fibre-fibre. À partir d'un grand nombre d'expériences, d'observations et de simulations numériques sur des plaques injectées en thermoplastiques, Bay (1991) a proposé le modèle empirique suivant pour le coefficient de l'interaction C_I :

$$C_I = 0.0184 \exp(-0.7148 \phi r) \tag{2.18}$$

Fan *et al.* (1998) ont proposé un terme de diffusion qui ne soit pas isotrope, car les phénomènes d'interactions ne sont pas les mêmes suivant le plan dans lequel on se situe par rapport au plan de cisaillement. Le coefficient de l'interaction n'est alors plus un scalaire, mais un tenseur. Phan-Thien *et al.* (2002) ont déterminé une équation empirique pour le coefficient de l'interaction en fonction du taux de fibres et de leur rapport de forme :

$$C_I = A\left[1.0 - \exp(-B\phi r)\right] \tag{2.19}$$

où A et B sont deux paramètres qu'ils déterminent empiriquement à partir de résultats d'expériences réalisées sur l'écoulement de systèmes ayant différents taux de fibres et différents rapport de forme en cisaillement simple. Ils obtiennent $A = 0.03$ et $B = 0.224$.

Ranganathan et Advani (1991) montrent comment une simple dépendance de C_I aux espaces inter-fibres affecte l'orientation transitoire des fibres en cisaillement simple. La diffusion dépendant de l'orientation affecte le temps nécessaire pour le passage de l'orientation initiale à celle de l'état établi final. Le comportement transitoire est important pour modéliser le procédé, car plusieurs zones du produit final ne se déformeront jamais assez pour atteindre un régime établi. Ranganathan et Advani (1991) ont évalué la distance moyenne entre fibres en fonction de l'état d'orientation et ils ont proposé un coefficient de l'interaction proportionnel à cette distance moyenne entre fibres :

$$C_I = \frac{C_I^*}{(h/L)} \tag{2.20}$$

où C_I^* est un coefficient de l'interaction et h la distance moyenne entre deux fibres, calculée en fonction de la géométrie et de l'état d'orientation des fibres. Des expériences effectuées par Ranganathan (1992) sur des écoulements en cisaillement simple en régime établi pour des suspensions semi-diluées confirment cette hypothèse.

Aït-Kadi et Grmela (1994) évaluent cette distance moyenne à partir d'un coefficient f tel que :

$$h = a_1 + b_1 f \tag{2.21}$$

$$f = 1 - \left(27 \det \mathbf{a}_2\right)^{0.2} \tag{2.22}$$

avec :

$$a_1 = \frac{\pi D^2}{4\phi L} \tag{2.23}$$

$$b_1 = \sqrt{\frac{\pi D^2}{4\phi}} - a_1 \tag{2.24}$$

Ramazani *et al.* (1997) ont repris C_I de l'équation (2.20) et ont utilisé l'équation (2.21) pour déterminer h (Aït Kadi et Grmela, 1994).

Shaqfeh et Koch (1990) ont calculé la distribution de l'orientation des fibres en régime établi dans un écoulement uniaxial élongationnel planaire, en incluant les interactions hydrodynamiques, pour des régimes dilués et semi-dilués. Ils ont utilisé la théorie des corps minces et ont tenu compte des effets d'écran hydrodynamique, c'est-à-dire que les particules voisines d'une particule limitent l'effet des particules plus éloignées.

Pour des concentrations plus élevées de fibres, une théorie hydrodynamique ne prend pas en compte les autres types de force, comme les forces de contact fibre-fibre mais cette théorie ne suffit pas à décrire la rhéologie des suspensions concentrées. La

description de ces forces n'est pas triviale, mais la contribution des particules dans une suspension concentrée peut être considérée en deux parties : la contribution due aux interactions hydrodynamiques particule-particule et particule-fluide et celle due aux forces non-hydrodynamiques entre les particules.

White (1979) ainsi que Kitano et Kataoka (1981) ont effectué des observations de contrainte seuil apparente, en prenant en compte les forces de friction. Dans une autre approche, Doi (1981) a développé l'équation de Fokker Planck aux suspensions concentrées en ajoutant le terme qui tient compte de l'effet du potentiel de l'interaction du « liquide cristallin » entre les cylindres sur le mouvement brownien :

$$\frac{d\psi}{dt} = -\frac{\partial}{\partial p_i}\left(\psi \dot{p}_i\right) + \overline{D}_r \frac{\partial^2 \psi}{\partial p_i^2} + \frac{\partial}{\partial p_i}\left(\overline{D}_r \frac{f}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial p_i}\right) \tag{2.25}$$

où k_B et T sont respectivement, la constante de Boltzmann et la température absolue, V le potentiel d'alignement. Pour des suspensions concentrées, le coefficient de diffusion $\overline{D}_r$ devient une fonction de l'orientation des particules. Les interactions sont décrites par un champ potentiel moyen qui est créé par les particules voisines sur la « particule échantillon ».

$$\overline{D}_r = v_1 D_{r0}\left(nL^3\right)^{-2}\left(1 - \frac{3}{2} a_{ij}^2\right)^{-2} \tag{2.26}$$

v_1 est une constante numérique, D_{r0} le coefficient de diffusion d'une suspension diluée de cylindres, n et L respectivement la concentration en nombre et en longueur des cylindres.

Toll et Manson (1993, 1994) ont développé une analyse complémentaire non-hydrodynamique, qui, contrairement à la théorie hydrodynamique, s'intéresse aux forces de contact en négligeant les interactions hydrodynamiques en raison de concentrations de particules très élevées. Ils ont proposé des équations de mouvement des particules et des contraintes basées sur un bilan de forces de friction au contact. Sundararajakumar et Koch (1997) ont étudié les collisions et les forces de friction associées aux suspensions

de fibres semi-concentrées, en négligeant les interactions hydrodynamiques. Ils ont démontré les effets des contacts mécaniques entre les fibres sur la viscosité et l'orientation des fibres. Petrich et Koch (1998) ont, quant à eux, essayé de combiner les forces de friction et de lubrification, pour des systèmes aux concentrations assez élevées.

Servais *et al.* (1999a) ont étudié des systèmes à très hautes concentrations (thermoplastiques renforcés par des nattes de verre). Ils ont proposé un modèle en tenant compte des interactions fibre-fibre. Ils ont supposé que toutes les interactions ont lieu aux points de contact entre les fibres. Ce contact peut être causé soit par des collisions dues à l'inertie, soit par des forces de tassement élastique ou encore par la combinaison de ces deux phénomènes. Il est à noter que les effets d'inertie sont généralement négligeables.

Une autre alternative intéressante pour décrire l'orientation des fibres et la rhéologie des suspensions de fibres est de partir de la modélisation hamiltonienne (Grmela, 1986). Dans les modèles basés sur le modèle de Jeffery, une fibre supposée comme un cylindre rigide avec la position et la vitesse du centre de gravité, est représentée avec un vecteur unitaire dans l'axe de la fibre et une vitesse angulaire. Cependant, il existe un autre point de vue. On peut considérer une fibre comme deux billes avec un ressort rigide sans masse qui les connectent. Pour une fibre isolée, ces deux hypothèses et leurs cinématiques paraissent équivalentes. Par contre, pour une suspension de fibres, elles ne le sont plus. Les deux approches commencent par deux différents cheminements qui résultent des descriptions mésoscopiques et macroscopiques, respectivement pour le cas du ressort rigide et celui du cylindre rigide. Les résultats finals issus de ces deux descriptions, c'est-à-dire les descriptions mésoscopique et macroscopique, sont différents. Pour des suspensions avec des concentrations ainsi que des forces agissantes sur les fibres relativement faibles, l'approche du cylindre est la plus appropriée. Pour le cas de concentrations plus élevées, la rotation des fibres est gênée et dans ce cas, l'approche du ressort est plus adéquate.

Cette dernière approche avec le ressort nous conduit à la description d'un tenseur de conformation au lieu d'un tenseur d'orientation dans l'approche du cylindre. Le

tenseur de conformation $\mathbf{C}$ est choisi comme une variable de l'état interne, il est supposé être symétrique et défini positif. À l'aide d'une fonction de distribution $\psi(\mathbf{R}, t)$, le tenseur de conformation peut être considéré comme le second moment d'un vecteur bout à bout $\mathbf{R}$ de la conformation :

$$\mathbf{C}(\mathbf{R},t) = \int \psi(\mathbf{R},t)\mathbf{R}\mathbf{R}d\mathbf{R} \tag{2.27}$$

On suppose un système homogène en 3D, c'est-à-dire que $\mathbf{C}$ ne dépend pas de la position.

Ghosh *et al.* (1995) ont présenté un modèle hamiltonien pour décrire l'orientation des fibres et la rhéologie des thermoplastiques chargés de fibres en utilisant le tenseur de conformation des fibres. Ils ont ainsi pu éviter la nécessité d'introduire des approximations de fermeture et également d'autres problèmes numériques associés aux autres modèles. D'après Grmela (1986), on peut proposer une équation qui détermine l'évolution du tenseur de conformation dans le temps de la façon suivante :

$$\frac{D}{Dt}\mathbf{C}(t) = \frac{1}{2}(2-\xi)\left[\boldsymbol{\kappa}\cdot\mathbf{C} + \mathbf{C}\cdot\boldsymbol{\kappa}^{+}\right] - \frac{\xi}{2}\left[\boldsymbol{\kappa}^{+}\cdot\mathbf{C} + \mathbf{C}\cdot\boldsymbol{\kappa}\right] - \Lambda(\mathbf{C})\cdot\mathbf{C}\frac{d\mathsf{G}}{d\mathbf{C}} \tag{2.28}$$

où $\boldsymbol{\kappa}^{+}$ est le tenseur du gradient de vitesse déjà défini dans l'équation 2.13 et 2.14 et G l'énergie libre de Gibbs tenant compte de la restriction spatiale des fibres dont les trois composantes du fonctionnel de l'entropie : le "mouvement brownien", la "semi-flexibilité" et le "volume exclu" des fibres (Ghosh *et al.*, 1993). $\Lambda(\mathbf{C})$ représente la mobilité qui, en général, est anisotrope et une fonction de $\mathbf{C}$. Enfin, ξ est le paramètre du glissement du modèle Phan-Thien-Tanner (1977). Ghosh *et al.* (1995) ont négligé ce paramètre du glissement. On peut noter que l'évolution du tenseur de conformation est composée d'une partie convective (dépendant du champ de l'écoulement) et d'une partie dissipative (ou de diffusion). Pour des solutions modérément concentrées, en ajustant les paramètres du modèle avec les résultats expérimentaux, Ghosh *et al.* (1995) ont pu prédire le comportement du composite, ainsi que l'orientation des fibres à l'aide du

tenseur de conformation. Mais pour une bonne prédiction, ils ont dû choisir un nombre effectif de concentration de fibres (n_{eff}) d'un ordre de grandeur de 10^9 à 10^{11} fois plus élevée que le nombre de concentration réelle. Cette déviation de n peut être due à l'effet d'ajustement de la théorie moléculaire avec des fibres macroscopiques.

Grmela *et al.* (1998) ont, quant à eux, proposé un modèle pour des suspensions de fibres rigides. Ils ont caractérisé les états de la suspension premièrement à l'aide du champ global des moments, secondement des fonctions de distribution de la configuration dans l'espace des fibres et des macromolécules (ou des champs alternatifs des tenseurs de conformation des fibres et des macromolécules), et troisièmement du champ du moment angulaire des fibres. Les équations d'évolution de ces champs dans le temps ont été écrites à partir de la modélisation hamiltonienne (GENERIC). Ils ont généralisé ou adapté les équations de Jeffery décrivant des suspensions dans des fluides simples aux équations décrivant des suspensions dans des fluides polymériques. L'un des avantages de ce modèle est que l'application des approximations de fermeture n'est plus nécessaire et que les équations décrivent dans ce cas précisément les états de la suspension.

2.3.4. Approximations de fermeture

Les problèmes liés à l'apparition du tenseur d'ordre quatre a_{ijkl} dans l'équation de a_{ij} et au manque d'information sur ce tenseur d'ordre quatre peuvent être résolus à l'aide de l'approximation de fermeture. Une approximation de fermeture pour a_{ijkl} peut être formée en prenant l'approximation d'un tenseur d'ordre quatre en terme d'un tenseur d'ordre deux et en la remplaçant dans l'équation (2.17). Plusieurs approches ont été jusqu'alors effectuées. On peut trouver un résumé de quelques unes de ces approches dans le tableau (2.2).

Une approximation de fermeture pour a_{ijkl} peut être formée en considérant les produits de a_{ij} avec le tenseur unitaire δ_{ij}. Hand (1962) a proposé une formule d'approximation de fermeture linéaire comme le résultat de ce produit :

$$\mathbf{a}_4^{\ l} = a_{ijkl}^{\ \ l} \approx -\frac{1}{35}\left(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right) + \frac{1}{7}\left(a_{ij}\delta_{kl} + a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + \delta_{ij}a_{kl} + \delta_{ik}a_{jl} + \delta_{il}a_{jk}\right) \tag{2.29}$$

Mais l'approche la plus simple est de prendre une approximation de fermeture quadratique qui est le produit dyadique de tenseur d'ordre deux avec lui-même, soit :

$$\mathbf{a}_4^{\ q} = a_{ijkl}^{\ \ q} \approx a_{ij}a_{kl} \tag{2.30}$$

L'approximation de fermeture linéaire est correcte pour une distribution isotrope (ou aléatoire) de l'orientation. Alors que la fermeture quadratique montre un comportement dynamique stable pour des fibres parfaitement alignées, elle ne permet pas de prédire un comportement transitoire, ni des valeurs précises du régime établi (spécialement pour des orientations presque aléatoires à moyennement alignées et pour des champs d'écoulement en rotation).

D'autres approximations de fermeture ont été proposées pour améliorer les prédictions aux deux limites. Hinch et Leal (1976) ont proposé un certain nombre d'approximations de fermeture dans leur travaux concernant des suspensions de fibres avec des mouvements browniens. Les fermetures proposées par ces derniers fonctionnent très bien pour des alignements faibles à moyens, mais une des formes (HL2) montre des oscillations fictives dans un écoulement en cisaillement simple pour de forts alignements.

Tableau 2.2. Résumé des formules de l'approximation de fermeture (Advani et Tucker, 1990).

Approximation	Termes							
	$\delta_{ij}\delta_{kl}$	$\delta_{ik}\delta_{jl}+\delta_{il}\delta_{jk}$	$\delta_{ij}a_{kl}+a_{ij}\delta_{k}$	$a_{ik}\delta_{jl}+a_{jl}\delta_{ik}$ $+a_{il}\delta_{jk}+a_{jk}\delta_{il}$	$a_{ij}a_{kl}$	$a_{ik}a_{jl}+a_{il}a_{jk}$	$a_{im}a_{mj}a_{kn}a_{nl}$	$\delta_{ij}a_{kn}a_{ml}$ $+a_{im}a_{mj}\delta_{kl}$
Isotrope	1/15	1/15	–	–	–	–	–	–
Linéaire	–1/35	–1/35	1/7	1/7	–	–	–	–
Quadratique	–	–	–	–	1	–	–	–
Orientation parfaitement alignée	–	–	–	–	1	1	$-2/(a_{0p}\,a_{p0})$	–
HL1	–	–	2/5	–	–1/5	3/5	–	–2/5
HL2[a]	26υ/315	26υ/315	16υ/63	–4υ/21	1	1	$-2/(a_{0p}\,a_{p0})$	–
Hybride[b]	$-(1-f)/35$	$-(1-f)/35$	$(1-f)/7$	$(1-f)/7$	f	–	–	–

[a] $\upsilon = \exp\left[\dfrac{2\left(1-3a_{ij}a_{ji}\right)}{1-a_{ij}a_{ji}}\right]$ [b] $f = 1-27\det\left(a_{ij}\right)$

Advani et Tucker (1990) ont proposé l'approximation de fermeture hybride pour une orientation 3D, formée en modifiant la mesure scalaire d'alignement de fibres :

$$\mathbf{a}_4^h \approx f\mathbf{a}_4^q + (1-f)\mathbf{a}_4^l \tag{2.31}$$

où f est une mesure scalaire de l'orientation, égale à zéro pour une orientation aléatoire 3D et égale à l'unité pour des fibres parfaitement alignées :

$$f = 1 - \left(\beta \det \mathbf{a}_2\right)^m \tag{2.32}$$

β est égale à 4 pour des orientations en 2D et à 27 pour des 3D. β a été choisi de façon à normaliser f entre 0 et 1 correspondant respectivement aux orientations aléatoires et alignées. Avec m = 1, l'équation (2.32) se réduit à celle de Advani et Tucker (1990), dans ce cas, f est moins sensible au fort alignement. Quand m = 0.2, cela permet de montrer que la variation de l'état d'orientation avec l'espace inter-fibre est plus efficace dans le cas d'alignement élevé que dans le cas où m = 1.

Cette approximation de fermeture est en effet une approximation qui ne manifeste jamais des oscillations fictives. Dans ce cas, les prédictions en régime établi sont meilleures que celles de la forme quadratique dans le cas d'un écoulement en cisaillement et elles fonctionnent mieux dans le cas d'un écoulement combiné en cisaillement/étirement sur une vaste plage d'orientation. Mais les erreurs numériques qui en résultent sont loin d'être négligeables pour certains conditions, selon Bay et Tucker (1992b). Bay (1991) a donc proposé une approximation alternative de fermeture basée sur le travail de Hand (1962).

Les deux familles d'approximations de fermeture les plus récentes sont les approximations orthotropes (Cintra et Tucker 1995, Wetzel et Tucker 1999) et l'approximation dite naturelle (Verleye et Dupret 1993). Elles procèdent d'une même démarche. Les invariants de $\mathbf{a}_2$ sont utilisés pour calculer $\mathbf{a}_4$. Les axes principaux de $\mathbf{a}_4$ sont les mêmes que ceux de $\mathbf{a}_2$. Quand $\mathbf{a}_4$ est exprimé dans le repère de ses axes principaux, un certain nombre de ses composantes sont nulles tandis que celles non nulles

sont exprimées en fonction des valeurs propres de $\mathbf{a}_2$. Sa trace étant unitaire, seules deux valeurs propres λ_1 et λ_2, sont indépendantes. Utilisant certaines propriétés de $\mathbf{a}_4$, Cintra et Tucker (1995) proposent d'utiliser une notation contractée : $A_{mn} \Leftrightarrow a_{ijkl}$. Chaque paire d'indices est remplacée par un indice unique allant de 1 à 6 suivant le tableau 2.3.

Tableau 2.3. Relation entre les indices des tenseurs et les notations contractées.

m ou *n*	*ij* ou *kl*
1	11
2	22
3	33
4	23 ou 32
5	31 ou 13
6	12 ou 21

Dans la notation contractée, un tenseur d'ordre quatre représenté dans ses axes principaux a nécessairement douze composantes non nulles. En utilisant d'autres propriétés de $\mathbf{a}_4$, il peut être décrit à l'aide de trois termes indépendants $\overline{A}_{11}$, $\overline{A}_{22}$ et $\overline{A}_{33}$ dans le repère des axes principaux. Ces trois termes indépendants sont ensuite écrits comme des fonctions polynomiales de λ_1 et λ_2. Différentes stratégies ont été utilisées pour déterminer les coefficients de ces polynômes (VerWeyst, 1998).

L'approximation de fermeture naturelle proposée par Verleye et Dupret (1993, 1995) est en accord avec les solutions analytiques de la fonction de distribution de l'orientation en supposant que les interactions fibre-fibre sont négligeables. Pour $C_I \geq 0.01$ et pour certaines types d'écoulements, la fermeture orthotrope ajustée (Cintra et Tucker, 1995) tout comme la fermeture naturelle donne les solutions les plus précises par rapport aux autres approximations. La fermeture orthotrope ajustée est la plus précise en terme des mesures moyennes transitoires et en régime établi. Cette fermeture donne des comportements physiquement plausibles pour plusieurs types d'écoulements. Au contraire, certaines autres fermetures peuvent être précises pour certains écoulements mais physiquement donnent des comportements non réels (HL1 et HL2) (Hinch et Leal, 1976); ou encore certaines d'autres peuvent être plausibles pour tous types d'écoulements mais alors sans précision (quadratique (Hand, 1976) et hybride (Tucker, 1990)).

Toutefois la fermeture orthotrope ajustée est moins précise que la HL2, que la quadratique et que l'hybride, dans un écoulement élongationnel uniaxial. La fermeture orthotrope ajustée est légèrement plus précise que la naturelle.

Une faiblesse de la fermeture ajustée orthotrope est son comportement dans un écoulement en cisaillement simple, pour un petit coefficient d'interaction. Le problème s'aggrave quand C_I diminue. La fermeture ajustée oscille fortement quand $C_I = 0$, alors que la fermeture naturelle ne manifeste pas ce genre de comportement. Des versions modifiées des approximations de fermeture ajustées ont été proposées par Chung et Know (1999, 2000a) dans lesquelles, les oscillations non-physiques ont disparu dans le cas de champs d'écoulement homogènes et non-homogènes et ce, même pour des valeurs faibles de C_I. Il est à noter que l'usage de toutes ces approximations alourdit beaucoup les calculs. C'est pourquoi certains auteurs comme Chung et Know (2002) proposent des versions moins lourdes.

Han et Im (1999) ont proposé des approximations de fermeture hybrides modifiées qui décrivent bien les distributions aléatoires dans l'espace et dans le plan, ainsi que les distributions uniaxiales. Leurs approximations répondent bien à des champs d'écoulements homogènes et non-homogènes pour une vaste plage de C_I. Mais elles ne permettent pas de satisfaire les critères établis par Edward et Öttinger (1997) pour que l'approximation de fermeture agisse de façon physique : la normalisation des conditions, la condition de la symétrie et le critère de l'invariance temps-structure. Les approximations proposées par Cintra et Tucker (1995) ainsi que celles de Chung et Know (1999, 2000, 2002) ne satisfont pas non plus ces critères alors que c'est le cas de l'approximation naturelle. Un autre point critique est dû au fait que les approximations de fermeture proposées par Han et Im (1999) sont reliées au modèle de Folgar et Tucker (1984). Dans le cas où d'autres modèles d'interaction fibre-fibre sont utilisés, les approximations utilisées sont loin d'être satisfaisantes.

2.3.5. Équations constitutives

Une équation constitutive (ou équation rhéologique) est une relation mathématique qui décrit les contraintes en fonction de l'histoire de déformation et/ou en fonction du taux de déformation dans un matériau donné (Carreau *et al.,* 1997). Pour modéliser un procédé, il est donc intéressant d'avoir l'équation constitutive générale, qui représente le comportement du matériau dans toute sorte d'écoulement établi ou non établi : en cisaillement, en élongation ou un mélange des deux. Il est également important de tenir compte des effets de l'orientation des fibres. Une suspension dans un champ d'écoulement donné montrera différents comportements si l'orientation des fibres est différente.

En négligeant la compressibilité du fluide et des fibres, la contrainte totale $\boldsymbol{\sigma}$ est séparée en une pression isotrope P et un champ de contrainte $\boldsymbol{\tau}$:

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\boldsymbol{\delta} + \boldsymbol{\tau} \tag{2.33}$$

Le champ de contrainte peut être relié à l'orientation des fibres, au taux de déformation et à des paramètres de suspension, comme la fraction volumique des fibres, leur rapport de forme ou la viscosité de la matrice. Le champ de contrainte $\boldsymbol{\tau}$ est la somme des contributions des tenseurs du champ de contrainte dû aux fibres et à la matrice :

$$\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\tau}^{(matrice)} + \boldsymbol{\tau}^{(fibres)} \tag{2.34}$$

Plusieurs théories existent pour prédire la viscosité des suspensions de fibres dans un fluide newtonien. Toutes peuvent être écrites sous la forme ci dessous (Tucker et Advani 1994) :

$$\boldsymbol{\tau} = \eta_m \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \eta_m \phi \left\{ \mu_1 \dot{\boldsymbol{\gamma}} + \mu_2 \dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{a}_4 + \mu_3 \left[\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2 \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}} \right] + 2\mu_4 \mathbf{a}_2 D_r \right\} \tag{2.35}$$

où $\dot{\gamma}$ est le tenseur du taux de déformation défini dans l'équation (2.13), η_m la viscosité de la matrice, ϕ la fraction volumique de la particule, et où μ_1, μ_2, μ_3 et μ_4 sont les constantes du matériau. Le champ de contrainte τ est une fonction linéaire du taux de déformation, excepté pour D_r. Ce terme est généralement négligeable pour des suspensions de fibres longues. Le tableau 2.4 représente un résumé des exemples de modèles basés sur l'équation (2.35).

Tableau 2.4. Différentes constantes de l'équation (2.35) correspondant aux différentes théories pour prédire la viscosité des suspensions de fibres dans un fluide newtonien.

Modèle	**Paramètres des Matériaux**
Hinch et Leal (1972)	$\mu_1 = 2,\ \mu_2 = \dfrac{r^2}{2[\ln(2r) - 1.5]},\ \mu_3 = \dfrac{6\ln 2r - 11}{r^2}$
Evans (1975)	$\mu_1 = 0,\ \mu_2 = \dfrac{8r^2}{3\ln(r)},\ \mu_3 = 0$
Dinh et Armstrong (1984)	$\mu_2 = \dfrac{r^2}{3\ln(2h/D)}$ $\dfrac{2h}{D} = \sqrt{\dfrac{\pi}{\phi}}$ Fibres alignées $\dfrac{2h}{D} = \dfrac{\pi}{2\phi r}$ Fibres aléatoires
Lipscomb (1988)	$\mu_1 = 2,\ \mu_2 = \dfrac{r^2}{2\ln(r)},\ \mu_3 = 0,\ \mu_4 = 0$
Shaqfeh et Fredrickson (1990)	$\mu_2 = \dfrac{16r^2}{3\ln(1/\phi)}\left[1 - \dfrac{\ln\ln(1/\phi)}{\ln(1/\phi)} + \dfrac{0.6634}{\ln(1/\phi)}\right]$

Hand (1961) et Giesekus (1962) ont utilisé la solution de Jeffery pour le champ de vitesse, autour des particules ellipsoïdales, pour calculer les viscosités en cisaillement de suspensions diluées. Leurs résultats ont été développés dans une équation constitutive

générale sous forme de l'équation (2.35) par Hinch et Leal (1973) ainsi que Lipscomb *et al.* (1988).

Une autre approche consiste à utiliser la théorie du corps mince, suivant le travail de Burgers (1938). Batchelor (1971) a utilisé cette théorie pour modéliser la contrainte dans une suspension de fibres, sous un écoulement en élongation uniaxiale en supposant que les fibres sont toutes alignées dans la direction de l'étirement. Batchelor (1971) a modélisé l'interaction hydrodynamique entre les particules, en traitant chaque fibre dans une cellule créée par les fibres voisines, et il a donc développé sa théorie au-delà de la plage diluée (avec l'idée de l'effet d'écran hydrodynamique). Les résultats de cet auteur ont été développés sous forme d'une équation constitutive générale, ayant la forme de l'équation (2.35), par Evan (1975 a et b). Dans ces modèles, μ_2 dépend de l'état d'orientation des fibres. Dinh et Armstrong (1984) ont utilisé la même approche de Batchelor, et ils ont adopté les idées de la théorie des cristaux liquides pour la distance entre une fibre et sa voisine la plus proche, pour déterminer la grandeur de la cellule. Ils ont seulement prévu des solutions pour des orientations alignée et aléatoire. Bibbo *et al.* (1985) ont incorporé un facteur de correction pour tenir compte du diamètre des fibres et ils ont ainsi obtenu de meilleures prédictions.

Shaqfeh et Frederickson (1990) ont développé une théorie qui donne des résultats pour une orientation 3D dans une suspension diluée. Ils ont utilisé la théorie du corps mince pour représenter les interactions hydrodynamiques entre les fibres. Ce traitement donne d'assez bons résultats pour le cas des régimes dilués et semi-dilués de particules ayant un très grand rapport de forme. Leur théorie indique que le coefficient μ_2 ne varie pas beaucoup avec le changement de l'état d'orientation des fibres. Il existe une différence entre les deux théories venant de la façon différente dont la distance d'écran hydrodynamique est calculée. Dinh et Armstrong (1984) ont basé la grandeur de la cellule sur la distance de la voisine la plus proche, tandis que Shaqfeh et Frederickson (1990) utilise un modèle explicite sur les interactions hydrodynamiques entre plusieurs fibres.

Goddard (1976 et 1978) a repris la démarche de Batchelor (1971) pour prédire les propriétés élongationnelles d'une suspension de particules longues dans un fluide ayant un comportement de type loi de puissance. Pour les polymères à l'état fondu, l'indice de pseudo-plasticité varie de 0.3 à 0.6. Dans ce cas, le comportement rhéofluidifiant diminue la viscosité élongationnelle de la suspension par rapport à un comportement newtonien. Gibson et Toll (1999) ont pris les mêmes idées que Dinh et Armstrong (1984) pour modéliser des suspensions de fibres continues, dans des matrices non newtoniennes. Leur analyse se limite à décrire le régime quasi établi, pour prédire les comportements en régime transitoire, la viscoélasticité négligée dans leur approche doit cependant y être intégrée.

Metzner *et al.* (Doraiswamy et Metzner, 1986 ; Becraft et Metzner, 1992) ont utilisé la théorie de Doi (1981) pour décrire les dynamiques d'orientation de fibres en suspension. Ils ont employé des équations rhéologiques constitutives pour des suspensions de cylindres rigides d'ordre de grandeur « moléculaire » (Doi, 1981) afin de représenter le comportement de suspensions concentrées de fibres. Ils ont ainsi calculé l'orientation des fibres et le comportement contrainte/taux de déformation de suspensions, dans des écoulements en cisaillement. Ils ont surmonté les différences entre l'échelle des molécules de polymères cristaux liquides et celle des fibres macroscopiques. Ils ont également modifié l'équation constitutive de contrainte de Doi (1981) en tenant compte du terme de dissipation visqueuse pour des taux de cisaillement élevés.

D'après Grmela (1985, 1986, 1989) ainsi que Grmela et Carreau (1987), Ghosh *et al.* (1995) ont proposé l'équation reliant le tenseur de la contribution des fibres au champ de contrainte $\boldsymbol{\tau}^{(fibres)}$ au tenseur de conformation, de la façon suivante :

$$\boldsymbol{\tau}^{(fibres)} = -2n(1-\xi)\frac{d\mathcal{G}(\mathbf{C})}{d\mathbf{C}}\mathbf{C} \tag{2.36}$$

où n est la densité en nombre des fibres. En spécifiant que les fibres sont en moyenne non-extensibles et en introduisant et en tenant compte de cette hypothèse dans le calcul

de l'expression de l'énergie libre à l'aide du multiplicateur de Lagrange, Ghosh *et al.* (1995) ont supposé que la matrice agissait comme un fluide newtonien pour une première approximation. En choisissant des paramètres appropriés, on remarque une analogie entre le modèle de Becraft et Metzner (1992) et celui de Ghosh *et al.* (1995).

Toutes les études effectuées avec l'hypothèse que la matrice a le comportement d'un fluide newtonien ne sont correctes que dans le cas pour des cas de productions des composites impliquant des taux de cisaillement faibles. Pourtant la viscoélasticité joue un rôle majeur dans les régions de hauts taux de cisaillement ou d'élongation. Il n'y a eu qu'une modeste attention au comportement viscoélastique de la suspension à l'exception des travaux de Ait-Kadi et Grmela (1994) et Azaiez (1996). Lors d'une étude sur des écoulements dans des contractions soudaines pour des systèmes dilués et semi-dilués, Azaiez *et al.* (1997) comparent les modèles de FENE-CR, PTT et le modèle de Carreau avec un fluide newtonien dans les simulations en utilisant le modèle de Folgar et Tucker (1984). Ils ont observé que les effets visqueux sont les facteurs les plus importants dans l'orientation des fibres. Toutefois, l'orientation des fibres proche de la paroi dépend de la nature de la matrice avec le plus grand degré de l'orientation pour la matrice polymère. La taille du vortex dans l'angle est plus grande pour le modèle de FENE-CR (décrivant bien un fluide de Boger) que pour un fluide newtonien, et ils ont noté que plus le vortex est grand moins les fibres sont alignées. Le coefficient de C_I et les approximations de fermeture affectent beaucoup les résultats.

Ramazani *et al.* (1997) ont développé un modèle rhéologique pour des suspensions de fibres courtes qui prend en compte l'orientation des fibres ainsi que les interactions fibre-fibre et fibre-matrice. La contribution des fibres est introduite à l'aide de l'équation de Jeffery exprimée en fonction des tenseurs d'orientation (l'équation 2.17) et celle de la matrice par des équations de l'évolution du tenseur de conformation dans le temps et du tenseur de la contrainte. À l'aide des expressions de l'énergie libre de Helmholtz basées sur le modèle de FENE-P et le modèle hookien, ils ont introduit à la fois les interactions fibre-matrice et les forces browniennes non isotropes, dans la

contribution de la matrice. L'équation suivante développée à l'aide du modèle FENE-P, est l'équation de l'évolution du tenseur de conformation qui tient compte des interactions fibre-matrice :

$$\frac{\partial \mathbf{C}}{\partial t} = 1/2\left(\dot{\boldsymbol{\gamma}} \cdot \mathbf{C} + \mathbf{C} \cdot \dot{\boldsymbol{\gamma}}\right) - 1/2\left(\boldsymbol{\Omega} \cdot \mathbf{C} - \mathbf{C} \cdot \boldsymbol{\Omega}\right) - \Lambda_0\left[\alpha_1\left(\frac{KR_0^2}{1-\mathrm{tr}\mathbf{C}}\mathbf{C} - 2k_BT\boldsymbol{\delta}\right) - \alpha_2\left(\frac{KR_0^2}{1-\mathrm{tr}\mathbf{C}}\left[\mathbf{C}\cdot\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\cdot\mathbf{C} - k_BT\mathbf{a}_2\right]\right)\right] \tag{2.37}$$

où K représente la rigidité de l'haltère et R_0 sa longueur maximale. α_1 et α_2 sont des constantes ou des fonctions de la concentration et des caractéristiques des fibres. Un des avantages de la formulation hamiltonienne est sa flexibilité qui permet de développer un modèle adapté (Grmela, 1990). En réinterprétant différents paramètres ou en choisissant des termes convenables pour la mobilité et l'énergie libre, il est possible de décrire la rhéologie de plusieurs systèmes polymères complexes.

2.4. Conclusion

L'ajout de fibres aux fluides newtoniens et non-newtoniens augmentent leur viscosité en cisaillement simple, et cette augmentation est plus marquée à faibles taux de cisaillement. En plus des propriétés intrinsèques de la matrice, le comportement rhéologique des suspensions de fibres dépend des propriétés des fibres (rapport de forme et flexibilité), de la fraction volumique ainsi que de l'orientation des fibres. La viscosité relative des suspensions est une fonction croissante du rapport de forme, de la fraction volumique et de la flexibilité des fibres. On note que la viscosité d'une suspension de fibres alignées est plus faible que celle d'une suspension de fibres réparties de façon isotrope.

Malgré la première différence de contraintes normales non nulle, aucun déphasage entre la contrainte et la déformation n'a été détecté lors des essais en cisaillement oscillatoire. La première différence de contraintes normales observée n'est donc pas

considérée comme des propriétés élastiques pour une suspension de fibres, mais comme un phénomène lié aux interactions entre les fibres durant l'écoulement.

La viscosité en élongation relative augmente avec la fraction volumique des fibres et elle diminue en fonction du taux de déformation, de la même façon que la viscosité en cisaillement.

Lors des essais transitoires, la viscosité mesurée passe par un maximum induit par l'évolution de l'orientation des fibres. La première différence des contraintes normales présente également un pic dont le maximum se situe à une déformation plus élevée que celle du pic de la viscosité. L'amplitude des pics augmente avec la fraction volumique des fibres, et l'orientation initiale des fibres affecte de façon significative cette amplitude.

Le comportement rhéologique d'une suspension de fibres peut être décrit à l'aide d'une équation d'évolution de l'orientation des fibres et couplée à une équation constitutive décrivant les contraintes en fonction de l'histoire et/ou du taux de déformation dans la suspension. Depuis le début des années 1920, plusieurs auteurs ont proposé différents types de modèles pour décrire le comportement des suspensions de fibres, dans des milieux newtoniens et non-newtoniens. Les modèles basés sur le modèle de Jeffery (1922) pour des suspensions concentrées de fibres, décrivent qualitativement bien le comportement de ces suspensions mais pour une meilleure prédiction, il est nécessaire de les améliorer.

CHAPITRE III - SYNTHÈSE DES ARTICLES

Dans le premier article intitulé « Propriétés rhéologiques d'un polypropylène chargé de fibres courtes dans un écoulement en cisaillement simple transitoire », le comportement d'un polypropylène commercial chargé de fibres de verre courtes a été étudié. Il est bien connu qu'un polymère thermoplastique chargé de fibres courtes avec une orientation aléatoire montre, à l'état fondu, un pic de viscosité lors d'un cisaillement dans un rhéomètre de géométrie disques concentriques. Dans ce travail, après une première déformation, l'échantillon a été cisaillé dans la direction opposée et un pic de viscosité plus réduit a été mesuré. De façon similaire, après une petite déformation, un grand pic de différence de contraintes normales a été observé. Quand l'écoulement est inversé, la différence de contraintes normales est caractérisée par des valeurs négatives pour ensuite montrer un faible pic positif. Un modèle a été utilisé pour prédire ces pics de viscosité et de différence de contraintes normales. Le modèle est basé sur l'équation de Folgar et Tucker pour le mouvement des fibres et l'équation constitutive de Lipscomb. Cette équation a été modifiée de façon empirique pour une prédiction convenable des pics en fonction de l'augmentation du taux de fibres.

Afin de mieux comprendre les effets causés par la présence des fibres dans le comportement rhéologique des polymères viscoélastiques, le polypropylène a été remplacé par deux matrices différentes : un fluide newtonien et un fluide de Boger. Le deuxième article intitulé « Propriétés rhéologiques de suspensions modèles de fibres courtes », porte sur le comportement rhéologique de deux séries de suspensions modèles, dans un polybutène newtonien et un fluide de Boger, contenant les mêmes fibres de verre courtes. La viscosité en régime établi des deux types de suspension augmente avec le taux de fibres, mais les suspensions dans un fluide de Boger deviennent rhéofluidifiantes. Les deux types de suspension possèdent des contraintes normales non-négligeables. La viscosité et la différence de contraintes normales en régime établi des suspensions dans le polybutène sont bien prédites par l'équation de Lispcomb (1987) couplé avec le modèle

de Folgar et Tucker (1984). Les deux types de suspensions sont caractérisés par des pics de viscosité et de différence de contraintes normales dans les expériences en démarrage. Dans un écoulement inversé, le pic de viscosité est observé à une déformation plus élevée que celle du pic primaire. Le pic de retour a été attribué au basculement des fibres qui ne sont pas totalement alignées dans la direction de l'écoulement même après une très longue durée de cisaillement. Quand l'écoulement est inversé, la différence de contraintes normales passe initialement par des valeurs minimales (valeurs négatives dans le cas du polybutène) et ensuite exhibe un plus petit pic positif avant de rejoindre la valeur du régime établi. Cette contrainte minimale a été attribuée à une structure transitoire de fibres-alignées. L'allure et l'amplitude de ces pics dépendent du taux de fibres, de la nature de la matrice, des conditions du pré-cisaillement de l'échantillon ainsi que du délai entre des expériences consécutives.

Le comportement rhéologique des suspensions de fibres ayant été caractérisé, notre dernière étude porte sur le choix d'un modèle adéquat pour le décrire, en confrontant les prédictions des modèles aux résultats expérimentaux. Le troisième article intitulé : « Comparaison des propriétés rhéologiques des suspensions modèles de fibres courtes avec les prédictions de modèles », présente la corrélation entre le comportement rhéologique des suspensions modèles de fibres dans une matrice newtonienne et les prédictions de deux familles de modèles. Le modèle de Folgar-Tucker couplé avec l'équation constitutive de Lipscomb a été utilisé et comparé avec le modèle généralisé de Jeffery développé par Grmela *et al.* (2003). Le comportement fortement rhéofluidifiant et la différence de contraintes normales constante prédits par ce dernier pour des suspensions de fibres dans une matrice newtonienne exigent des modifications. L'équation constitutive de ce modèle a ainsi été remplacée par celle de Lipscomb. Le comportement en régimes établi et transitoire des suspensions de fibres dans un polybutène newtonien a été correctement prédit par ces deux familles de modèles. Les pics de viscosité et de contraintes normales des essais de démarrage dans les deux sens de cisaillement sont quasiment bien décrits par le modèle de Folgar et Tucker, surtout lorsqu'un paramètre de glissement et un λ plus grand que 1 sont utilisés. Les prédictions

du modèle généralisé de Jeffery sont comparables à celles obtenues avec le modèle modifié de Folgar-Tucker-Lipscomb, au prix de l'emploi d'un plus grand nombre de paramètres ajustables.

CHAPITRE IV - RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SHORT FIBER FILLED POLYPROPYLENE IN TRANSIENT SHEAR FLOW*

Le but du premier article est d'étudier le comportement rhéologique d'un polypropylène chargé de fibres de verre courtes en cisaillement simple. Des suspensions concentrées de fibres ont été étudiées pour des essais en régime transitoire, soit en fluage soit en démarrage. Ces essais rhéologiques consistent en des essais consécutifs dans les deux directions du cisaillement, en utilisant une géométrie de disques concentriques. Un modèle basé sur le modèle de Folgar et Tucker et l'équation constitutive de Lipscomb a été employé pour décrire le comportement transitoire de ces composites. Ce modèle a été modifié de façon empirique pour obtenir une meilleure corrélation entre la théorie et les résultats expérimentaux.

---

* Cet article a été soumis au: Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SHORT FIBER FILLED POLYPROPYLENE IN TRANSIENT SHEAR FLOW

M. Sepehr [1], G. Ausias [2] and P.J. Carreau [1]

(1)CRASP, Chemical Engineering Department, Ecole Polytechnique, PO Box 6079, Stn Centre-Ville, Montreal, QC, H3C 3A7, Canada.

(2)LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de S^t Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

Abstract

The behavior of a commercial short glass fiber filled polypropylene has been studied. It is well known that a thermoplastic polymer filled with short fibers with an initial isotropic orientation state exhibits a viscosity overshoot when sheared in parallel plate geometry of a rheometer in the molten state. In this work, following a first deformation, the sample has been sheared in the reverse direction and a small viscosity overshoot has been measured. Similarly after a small deformation a large normal stress overshoot was observed. When the flow was reversed the normal stresses were initially negative and then exhibited a small positive overshoot. A model has been used to simulate these viscosity and normal stress overshoots. It is based on the Folgar-Tucker equation for fiber motion and Lipscomb constitutive equation. This equation has been empirically modified to correctly simulate the overshoots with increasing fiber content.

4.1. Introduction

Plastics are more and more replacing conventional materials, mainly due to their low production costs and their lower density. Fibers and other fillers are added to plastics to improve their mechanical properties and hence their competitiveness with metallic materials. Short-fiber-filled thermoplastics represent a major class of growing importance since conventional equipment (extruder and injection machines) can be used to produce final parts. The mechanical properties of the produced parts depend strongly on the process itself, on the rheological properties of the filled polymer and on the orientation of fibers during processing.

The rheology of fiber-filled polymers is quite complex due to fiber-fiber, fiber-matrix and wall-fiber interactions, fiber breakage and migration. These add considerable complexities to the already complex rheology of the polymer matrix. Hence, the study of the rheological properties of concentrated suspensions in polymer melts remains most challenging.

The flow of fiber filled thermoplastics in the molten state is modified by the presence of fibers and reciprocally the fiber motion and rotation is affected by the flow. Relations between flow and fiber orientation can be studied using a rheometer equipped with a parallel-plate geometry. A thermoplastic sample containing initially isotropic fibers sheared between two plates exhibits a viscosity or stress overshoot (Laun 1984, Ausias *et al.* 1992).

The pioneering work on the flow of fiber suspensions by Jeffery (1922) was followed by those of Batchelor (1970), Cox and Brenner (1971), Hinch and Leal (1975) and many others. These studies were restricted to dilute suspensions. Fiber-fiber interactions have been introduced in models developed for elongational flows of aligned fibers in Newtonian (Batchelor, 1971) and non-Newtonian fluids (Goddard, 1978). Later, Dinh and Armstong (1984) developed a model with interactions for random fibers in a Newtonian fluid and which was extended by Gibson and Toll (1999) to a non-Newtonian

matrix. Following Jeffery (1922), Hand (1961) and Giesekus (1962), Lipscomb (1987) has proposed a constitutive equation for dilute suspensions of ellipsoidal particles with large aspect ratio.

For non-dilute fibers suspensions, interactions between fibers modify their motions. For dilute and semi-dilute suspensions, Sundararajakumar and Koch (1997) proposed a simple model predicting that collision between two fibers shortens the fiber rotation cycle. This model prediction was found to be in agreement with experiments (Petrich *et al.*, 2000), although Ranganathan and Advani (1991) believed that interactions between fibers should slowdown their rotational motion. This is taken into account by a diffusion term incorporated by Folgar and Tucker (1984).

In this paper, we will review the main problems associated with the measurements of rheological properties of fiber-filled polymers. Typical results obtained for creep and stress growth experiments with a commercial glass fiber filled polypropylene will be presented. Simulation results based on a modified Folgar-Tucker (1984) model will be presented and compared with experimental data.

4.2. Model

4.2.1. Orientation tensors

A fiber orientation can be described with an orientation vector $\mathbf{p}$, a unit vector parallel to the main axis of the fiber. For a population of fibers, a statistical orientation distribution function $\psi(\mathbf{p})$ can be used to describe the average state of orientation in a fluid element. A second- and a fourth-order orientation tensors have been defined by Advani and Tucker (1987):

$$\mathbf{a}_2 \Leftrightarrow a_{ij} = \oint p_i p_j \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p}, \tag{4.1}$$

$$\mathbf{a}_4 \Leftrightarrow a_{ijkl} = \oint p_i p_j p_k p_l \psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p}, \tag{4.2}$$

where $\mathbf{a}_2$ is a symmetric tensor with trace equal to one. A closure approximation is necessary to evaluate the fourth-order orientation tensor.

4.2.2. Fiber motion

The time derivative (*D/Dt*) of $\mathbf{a}_2$ can be derived from that of $\mathbf{p}$ established by Jeffery (1922). For dilute suspensions of ellipsoids in a Newtonian fluid under simple shear and at low Reynolds numbers, one obtains:

$$\dot{\mathbf{a}}_2 = \frac{D\mathbf{a}_2}{Dt} = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2\boldsymbol{\Omega}) + \frac{1}{2}\lambda(\dot{\boldsymbol{\gamma}}\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\dot{\boldsymbol{\gamma}} - 2\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{a}_4), \tag{4.3}$$

where $\lambda = (r^2 - 1)/(r^2 + 1)$ and r is the ellipsoid aspect ratio. $\dot{\boldsymbol{\gamma}}$ and $\boldsymbol{\Omega}$ are respectively the rate of strain and the vorticity tensor defined by $\dot{\boldsymbol{\gamma}} = \boldsymbol{\kappa}^t + \boldsymbol{\kappa}$ and $\boldsymbol{\Omega} = \boldsymbol{\kappa}^t - \boldsymbol{\kappa}$ where $\boldsymbol{\kappa}$ is the transpose of velocity gradient tensor. For large ellipsoid aspect ratios, λ tends toward 1. Fibers in filled polymer composites are considered to be ellipsoids having an aspect ratio of r. This model is valid for dilute suspensions of fibers, i.e. it is assumed that there is no interaction between neighboring fibers.

For non-dilute suspensions, Folgar and Tucker (1984) took in account the interactions between fibers by adding a diffusion term to the Jeffery equation as:

$$\dot{\mathbf{a}}_2 = \frac{D\mathbf{a}_2}{Dt} = -\frac{1}{2}(\boldsymbol{\Omega}\mathbf{a}_2 - \mathbf{a}_2\boldsymbol{\Omega}) + \frac{1}{2}\lambda(\dot{\boldsymbol{\gamma}}\mathbf{a}_2 + \mathbf{a}_2\dot{\boldsymbol{\gamma}} - 2\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{a}_4) + 2C_I\dot{\gamma}(\mathbf{I} - 3\mathbf{a}_2), \tag{4.4}$$

where $\dot{\gamma}$ is the second invariant of the rate of strain tensor and C_I a phenomenological coefficient. Based on many experiments, Bay (1991) suggested the following expression for C_I:

$$C_I = 0.0184\exp(-0.7148\phi r), \tag{4.5}$$

where ϕ is the fiber volume fraction. Ranganathan and Advani (1991) evaluated the inter-fiber spacing as functions of orientation, fiber aspect ratio and volume fraction. They proposed an interaction coefficient that is inversely proportional to the average distance between the fibers. Phan-Thien *et al.* (2002) proposed the following empirical equation for the interaction coefficient as functions of volume fraction of the fibers and their aspect ratio:

$$C_I = A[1.0 - \exp(-B\phi r)] \tag{4.6}$$

where A and B were obtained by best fits of the model predictions with direct simulation results for systems with different fiber aspect ratios and volume fractions in simple shear. They obtained $A = 0.03$ and $B = 0.224$.

4.2.3. Closure approximations

Many closure approximations have been proposed to evaluate the fourth-order orientation tensor. The hybrid closure approximation determined from quadratic and linear approximations is defined by:

$$\mathbf{a}_4{}^h \Leftrightarrow a^h_{ijkl} = (1-f)\mathbf{a}_4{}^l + f\mathbf{a}_4{}^q, \tag{4.7}$$

where

$$\begin{aligned}\mathbf{a}_4{}^l \Leftrightarrow a^l_{ijkl} &= -\frac{1}{35}\left(\delta_{ij}\delta_{kl} + \delta_{ik}\delta_{jl} + \delta_{il}\delta_{jk}\right) \\ &+ \frac{1}{7}\left(a_{ij}\delta_{kl} + a_{ik}\delta_{jl} + a_{il}\delta_{jk} + a_{kl}\delta_{ij} + a_{jl}\delta_{ik} + a_{jk}\delta_{il}\right)\end{aligned} \tag{4.8}$$

$$\mathbf{a}_4{}^q \Leftrightarrow a^q_{ijkl} = a_{ij}a_{kl}, \tag{4.9}$$

in which f is given by Advani and Tucker (1990) as:

$$f = \frac{1}{2}\left(-7 - 27a_{ij}a_{ji} + 18a_{ij}a_{jk}a_{ki}\right). \tag{4.10}$$

The two most recent developments in closure approximations are the orthotropic (Cintra and Tucker 1995, Wetzel and Tucker 1999) and the natural (Verleye and Dupret, 1994) closure approximations. They are similar in philosophy. The invariant of the second-order tensor are used to calculate the fourth-order tensor. Inherent in the formulation of the orthotropic closure, the principal axes of $\mathbf{a_4}$ are the same as those of $\mathbf{a_2}$. When $\mathbf{a_4}$ is expressed in its principal axes, some of its components are constrained to zero, while the remaining components are functions of the eigenvalues of $\mathbf{a_2}$. $\mathbf{a_2}$ having a trace of one; hence, only two of the eigenvalues, λ_1 and λ_2, are independent. Since $\mathbf{a_4}$ is a symmetric tensor, Cintra and Tucker (1995) used a contracted notation. Each pair of indices in a_{ijkl} is replaced by a single index that ranges from one to six: $A_{mn} \Leftrightarrow a_{ijkl}$, where m is related to ij and n is related to kl according to Table 4.1.

In the contracted notation, an orthotropic fourth-order tensor represented in its principal axes has necessarily twelve non-zero components. Using other properties, Cintra and Tucker (1995) have shown that only three independent components remain in this tensor: $\overline{A}_{11}$, $\overline{A}_{22}$, $\overline{A}_{33}$. Then it follows that the matrix $\mathbf{A}$ in its principal axes can be written as:

$$2\overline{A}_{mn} = \begin{bmatrix} \left(2\overline{A}_{11}\right) & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_1 \\ -\overline{A}_{11}-\overline{A}_{22}+\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_2 \\ -\overline{A}_{11}+\overline{A}_{22}-\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & 0 & 0 & 0 \\ \begin{pmatrix} 1-2\lambda_1 \\ -\overline{A}_{11}-\overline{A}_{22}+\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & \left(2\overline{A}_{22}\right) & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_1+ \\ \overline{A}_{11}-\overline{A}_{22}-\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & 0 & 0 & 0 \\ \begin{pmatrix} 1-2\lambda_2 \\ -\overline{A}_{11}+\overline{A}_{22}-\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_1+ \\ \overline{A}_{11}-\overline{A}_{22}-\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & \left(2\overline{A}_{33}\right) & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_1+ \\ \overline{A}_{11}-\overline{A}_{22}-\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_2 \\ -\overline{A}_{11}+\overline{A}_{22}-\overline{A}_{33} \end{pmatrix} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \begin{pmatrix} 1-2\lambda_1 \\ -\overline{A}_{11}-\overline{A}_{22}+\overline{A}_{33} \end{pmatrix} \end{bmatrix} \tag{4.11}$$

Then, the components have to be written in terms of the eigenvalues of $\mathbf{a}_2$, i.e.:

$$\begin{cases} \overline{A}_{11} = f_{11}(\lambda_1, \lambda_2) \\ \overline{A}_{22} = f_{22}(\lambda_1, \lambda_2) \\ \overline{A}_{33} = f_{33}(\lambda_1, \lambda_2) \end{cases} \tag{4.12}$$

Wetzel and Tucker (1999) has proposed the following polynomial equation to calculate the components:

$$\begin{aligned} \overline{A}_{\overline{mm}} &= C_{(m)1} + C_{(m)2}\lambda_1 + C_{(m)3}\lambda_2 + C_{(m)4}\lambda_1\lambda_2 + C_{(m)5}\lambda_1^{\,2} + C_{(m)6}\lambda_2^{\,2} \\ &+ C_{(m)7}\lambda_1^{\,2}\lambda_2 + C_{(m)8}\lambda_1\lambda_2^{\,2} + C_{(m)9}\lambda_1^{\,3} + C_{(m)10}\lambda_2^{\,3} + C_{(m)11}\lambda_1^{\,2}\lambda_2^{\,2} \\ &+ C_{(m)12}\lambda_1^{\,3}\lambda_2 + C_{(m)13}\lambda_1\lambda_2^{\,3} + C_{(m)14}\lambda_1^{\,4} + C_{(m)15}\lambda_2^{\,4} \end{aligned} \tag{4.13}$$

Here m ranges from 1 to 3 and the bar over the index indicates no summation. This equation has a general form and it can be used to describe any orthotropic or natural closure approximation. Some values of the coefficients $C_{(m)i}$ are given in VerWeyst (1998) for different closure approximations. We have tested the orthotropic smooth

closure (ORS), the two orthotropic fitted closures (ORF and ORL) of Cintra and Tucker (1995) and the orthotropic fitted closure (ORT) of Wetzel and Tucker (1999) that is equivalent to the natural closure proposed by Verleye and Dupret (1994). Some of the results are reported in Section 4.5.

4.2.4. Constitutive equation

Following Jeffery (1922), Hand (1961) and Giesekus (1962), Lipscomb *et al.* (1988) have proposed a constitutive equation for dilute particles suspensions, which can be written for ellipsoids with high aspect ratio, as:

$$\boldsymbol{\sigma} = -P\mathbf{I} + \eta_m\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \eta_m\phi\{\mu_1\dot{\boldsymbol{\gamma}} + \mu_2\dot{\boldsymbol{\gamma}} : \mathbf{a}_4\}, \tag{4.14}$$

where η_m is the matrix viscosity and μ_1 and μ_2 are rheological coefficients. The last term of Eq. 4.14 describes the coupling between hydrodynamic forces and fiber orientation, hence we call μ_2 the coupling coefficient. Following Lipscomb *et al.* (1988) we use for large aspect ratios the following coefficients:

$$\mu_1 = 2, \tag{4.15a}$$

$$\mu_2 = \frac{r^2}{2\ln r}. \tag{4.15b}$$

Evans (1975a, b) extended the slender-body theory of Batchelor (1970) to obtain:

$$\mu_2 = \frac{8r^2}{3\ln(r)} \tag{4.16}$$

All slender-body theories, including the Evans theory, give $\mu_1 = 0$. Dinh and Armstrong (1984) used also an approach similar to Batchelor's (1970) and adopted ideas from a crystal theory about the distance between a fiber and its nearest neighbors to determine the cell size. Their theory gives:

$$\mu_2 = \frac{r^2}{3\ln(2h/D)},$$

$$\frac{2h}{D} = \sqrt{\frac{\pi}{\phi}} \qquad \text{for aligned fibers} \tag{4.17}$$

$$\frac{2h}{D} = \frac{\pi}{2\phi r} \qquad \text{for random fibers}$$

Another contribution in this area is by Shaqfeh and Fredrickson (1990) for the dilute and semi-dilute regimes. They used a slender-body theory and a multiple scattering expansion to represent the hydrodynamic interactions between fibers. For a very large aspect ratio of fibers with isotropic orientation their result reduces to:

$$\mu_2 = \frac{16r^2}{3\ln(1/\phi)}\left[1 - \frac{\ln\ln(1/\phi)}{\ln(1/\phi)} + \frac{0.6634}{\ln(1/\phi)}\right] \tag{4.18}$$

Their result for aligned fibers is nearly same. Hence, the Shaqfeh and Fredrickson theory indicates that the coefficient μ_2 does not change much as the fiber orientation state changes.

Phan-Thien and Grahams (1991) suggested the following modified expression:

$$\mu_2 = \frac{r^2(2-\phi/Q)}{2(\ln 2r - 1.5)(1-\phi/Q)^2}, \tag{4.19}$$

with $Q = 0.53 - 0.013r$.

4.2.5. Model calculations for simple shear

This model has been used to simulate the composite properties under simple shear conditions. For a concentric disk geometry, the shear rate is given $\dot{\gamma} = \omega r / H$ where r is the radial position, H is the gap between the two disks and ω is the angular velocity of

one disk. The torque for a given strain γ, exerted by the material on the disks can be calculated by:

$$T_{\gamma}^{cal} = \int_0^R 2\pi r^2 \sigma_{\theta z}(r) dr \tag{4.20}$$

The viscosity is then obtain using Eq. 4.14:

$$\eta = \frac{\sigma_{12}}{\dot{\gamma}} = \eta_m \left(1 + 2\phi(1 + \mu_2 a_{1212})\right) \tag{4.21}$$

For this geometry the primary and secondary normal stress differences are given using Eq. 4.14 by:

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = 2\eta_m \mu_2 \phi \dot{\gamma}(a_{1112} - a_{2212}) \tag{4.22a}$$

$$N_2 = \sigma_{22} - \sigma_{33} = 2\eta_m \mu_2 \phi \dot{\gamma}(a_{2212} - a_{3312}) \tag{4.22b}$$

The normal stress differences are functions of $\dot{\gamma}$, which depends on the radial position *r*. From Carreau *et al.* (1997) the net axial force acting on the plate is expressed by:

$$F = \frac{\pi R^2}{\dot{\gamma}_R^2} \int_0^{\dot{\gamma}_R} \left(N_1(\dot{\gamma}) - N_2(\dot{\gamma})\right) \dot{\gamma}\, d\dot{\gamma} \tag{4.23}$$

where $\dot{\gamma}_R$ is the shear rate evaluated at $r = R$ (disk radius). The difference between the normal stresses is given by the following expression:

$$N_1(\dot{\gamma}) - N_2(\dot{\gamma}) = \frac{2F}{\pi R^2}\left(1 + \frac{1}{2}\frac{d\, ln\, F}{d\, ln\, \dot{\gamma}_R}\right) \tag{4.24}$$

4.3. Experiments

A commercial unfilled polypropylene (PP, Targor PPN 0160D1) and a filled polypropylene containing 30 wt.% short glass fibers (PP30, Targor Hostacom G3 N01L) have been used. Other fiber suspensions with different fiber contents were also prepared. They consisted of same treated glass fibers with a density of 2.5 g/mL and of same polypropylene with a melt density of 0.76 g/mL at 200°C. The glass fibers had an average diameter of 14 μm. Their nominal length was 500 μm, but the average length measured after blending using an internal mixer was 300 μm for PP30. The aspect ration for the fibers was then $L/D \cong 20$. As the study was realized in the molten state of the polymer composites, the volume fractions are given for this state. PP30, PP20, PP10 and PP05 contained respectively 11.5, 7.06, 3.27 and 1.58 volume % of fibers. It can be implied from the criteria ($\phi << 1/r^2$ for dilute suspensions, $1/r^2 << \phi << 1/r$ for semi concentrated suspensions, $\phi > 1/r$ for concentrated suspensions) that PP05 and PP10 corresponded to semi concentrated and PP20 and PP30 to concentrated suspensions. A model suspension of glass beads, PPB11, was also prepared with the same volume fraction as PP30 i.e. 11.5 volume %. It consisted of hollow glass beads (10 μm of diameter) with a density of 1.1 g/mL and of the same polypropylene. First, the materials were mixed in a Brabender internal mixer at 40 rpm at 200°C under nitrogen atmosphere for 4 min. Then, disk shaped samples were compression molded at 200°C. All samples have been prepared following the same procedure. We assumed that the fiber orientation was isotropic throughout the samples, which has already been verified using an optical microscope (Ausias *et al.*, 1992).

Experiments have been conducted with two stress-controlled rheometers, a Rheometric Scientific SR 5000 and a Bohlin CSM. Also a controlled rate ARES (Rheometric Scientific) was used for stress growth experiments. Parallel plates fixtures were used and the temperature was set at 200°C and experiments carried out under

nitrogen. The plate radius R was equal to 12.5 mm and the gap between the two plates H was varied between 1.4 and 1.5 mm for all the experiments except for those of Fig. 4.1.

It was essential to verify first that the polypropylene and the filled polypropylene had an acceptable thermal stability. Experiments were carried out for PP without and with a stabilizer, Irganox B225, under nitrogen using dynamic time sweep test for a frequency and strain of 0.0628 rad/s and 0.05, respectively. The unfilled PP without any stabilizer had a viscosity reduction of 4.3 % for a period of 1 h. To reduce the thermal degradation a stabilizer, Irganox B225 (Ciba Specialty Chemical Inc.), was added to the materials before blending in a Brabender internal mixer. The content of the stabilizer should be optimized for a good thermal stability without significant lubrication effects due to the stabilizer. The optimized stabilizer content was found to be 1 mass %. The viscosity showed a reduction of 0.4%/h for a period of 17 h. In spite of the good thermal stability of the matrix, the viscosity reduction increased by adding fibers to 1.1%/h for PP30 for a period of 11 h. This is quite acceptable and all samples have been prepared with 1 mass % stabilizer with respect to PP.

4.4. Experimental results

First, it was crucial to verify that the rheological results were independent of the gap used to carried out the experiments. The absence of slip at the wall has been verified by Mobuchon (2002) using the same material. Moreover, several creep tests have been carried out for three different gaps, 1.1 mm, 1.4 mm and 1.9 mm. Figs. 4.1 show the creep viscosity as a function of strain for PP30 for experiments carried out at 1000 Pa. In Fig. 4.1a we report the transient data for three different samples for positive creep experiments. As expected we observe large overshoots with peaks at a strain of about 10. The strain used in this and following figures is that at the edge of the concentric disk, i.e. $\gamma = \theta R / H$ where θ is the angular displacement of the upper disk. The effect of the gap is insignificant, less than the reproducibility of the data estimated to be within $\pm$ 5 %. In Fig. 4.1b we report the corresponding data for creep experiments conducted in the reverse

direction immediately following the first positive creep experiments of Fig. 4.1a. The strain is taken as zero at the beginning of the reverse flow experiment. We observe a smaller overshoot occurring at a larger deformation of about 20. We observe an acceptable superposition of the results obtained for the three different gaps. The forward viscosity overshoot is less reproducible because it depends on the initial orientation state of the fibers, which may vary from sample to sample.

Figs. 4.2 report the transient viscosity in creep as a function of strain for fiber suspensions in PP at various loadings. Also shown are the results for a suspension of glass beads, PPB11. The volumetric fraction of glass beads was 0.11, which was the same volume fraction as PP30. We note in Fig. 4.2a that the creep viscosity for the fiber suspensions goes to a maximum at a deformation of about 10 as shown in Fig. 4.1a and that the overshoot increases with fiber content. No overshoot is observed for the unloaded PP and the suspension of glass beads (PPB11). Hence, the overshoot is attributed to the presence of the fibers. Initially the orientation of the fibers is isotropic and under deformation in simple shear flow, the fibers orient themselves to the flow direction. The peak corresponds to an average fiber orientation of 45° (Laun, 1984) and the fibers become highly oriented under steady state conditions. For the data presented in Fig. 4.2b, a negative stress of 100 Pa was applied immediately following the first creep positive experiment of Fig. 4.2a. We note then with interest that the large overshoot is replaced by a smaller overshoot for PP30 and also a very small one for the PP20 observed at a larger deformation of about 20. We call these smaller overshoots "reverse peaks" that we attribute to tumbling of some of the fibers. Barbosa *et al.* (1994, 2000) have reported a similar behavior for Nylon fiber suspensions in PDMS. Even after reaching steady-state conditions in a positive creep experiment, some fibers are not totally aligned with the flow direction. When reversing the flow, these fibers will experience a rotation close to 180°. The forward overshoot size increases with the fiber content as reported in Table 4.2 in strain units as a function of fiber weight fraction. We observe that viscosity overshoot width is large, approximately 50 for PP30, and slightly decreases with decreasing fiber content.

The reduced creep viscosity, $\eta(\gamma)/\eta(\gamma_\infty)$, as a function of the strain is reported in Fig. 4.3 for a first positive creep experiment for PP30, followed by a second positive creep experiment and then by a third experiment in the reverse direction. The absolute value of the strain is used for this figure and the strain is taken as zero at the beginning of the first test. The first test was stopped at a strain of about 125 and followed by an immediate start of the test in the forward direction. At a strain of about 260 the second test was stopped and followed immediately by the reverse flow experiment. As expected, the creep viscosity for the second positive experiment does not exhibit any overshoot and the viscosity reaches the same plateau value under steady-state conditions, which indicates that the first overshoot has been produced by fiber rotation (Laun 1984, Ausias *et al.* 1992). For the third and negative creep experiment, we observe again a small reverse overshoot, of the same magnitude as that depicted in Fig. 4.2b.

Figs. 4.4 compare the stress growth behavior of PP30 to PP0 (unfilled polymer) for a stress growth experiment carried out at 0.1 s^{-1}. We note in Fig. 4.4a that the transient viscosity does not exhibit an overshoot for the unfilled PP, whereas a large overshoot is observed for the first positive stress growth experiment with PP30. The peak for the overshoot occurs at a strain slightly larger than 1, smaller than observed in creep experiments. Again, for the following reverse flow experiment, in contrast to PP0, a smaller and delayed overshoot is observed for PP30, confirming the behavior observed in creep experiments (Figs. 4.1 and 4.2). Fig. 4.4b presents the transient behavior for the normal stress differences, $N_1 - N_2$. We assumed that a shear rate of 0.1 s^{-1} was low enough to take the normal stress differences proportional to $\dot{\gamma}^2$ and take the slope $d \ln F / d \ln \dot{\gamma}_R = 2$ in Eq. 4.21. For the unfilled PP, $N_1 - N_2$ increases monotonously to reach a low value plateau. For the following reverse flow experiment, PP0 did not show any changes in $N_1 - N_2$ with respect to the steady-state plateau reached in the forward experiment (data not shown). As expected, a very large overshoot in $N_1 - N_2$ is observed for the first positive stress growth experiment with PP30. The magnitude of the normal stress overshoot is much larger than the viscosity overshoot and the peak is somewhat

delayed. Ramazani *et al.* (2001) have reported similar results. For the following reverse flow experiment, $N_1 - N_2$ goes negative before increasing and depicting a small positive overshoot, corresponding to the reverse overshoot observed for the viscosity. The negative normal stresses are attributed to the non-affined deformation when the flow field is reversed.

Narumi *et al.* (2002) studied concentrated suspensions of beads in transient shear flow similar to this work. They have suggested that the particles tilted over when reversing the flow direction as predicted by the Phan-Thien theory (1995) for concentrated suspensions of beads, assuming that the particles are linked together and form non-spherical particles. At the beginning of the reverse flow $(N_1 - N_2)$ has a negative value. Kolli *et al.* (2002) also obtained a negative normal stress values for suspensions of PS beads in a Newtonian matrix. However, none of them found any reverse overshoot, as we have observed. The peak corresponds to an average fiber orientation of 45° Laun (1984), i.e. the fibers become parallel to the maximum extensional direction as shown by the rate of strain tensor written in coordinates rotated by 45° with respect to the 1 and 2 coordinates:

$$\dot{\varepsilon} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2}\dot{\gamma} & \frac{1}{2}\dot{\gamma} \\ \frac{1}{2}\dot{\gamma} & -\frac{1}{2}\dot{\gamma} \end{pmatrix} \tag{4.25}$$

In the case of agglomerated spheres, the extension flow components must break down the structure and prevents the appearance of any overshoot. Narumi *et al.* (2002) also observed that the width of the measured transient zone is much more larger than that of the simulation results obtained by the Phan-Thien theory (Kolli *et al.*, 2002), confirming our findings.

The strain effect on the reverse overshoot is illustrated in Fig. 4.5 for creep results with PP20. Fig. 4.5a reports the reduced creep viscosity for experiments carried out at

600 Pa for three different times, 1000, 6000 and 10000 s on three different samples. The difference in the overshoot between the second and the other two experiments is indicative of the reproducibility of these data, probably due to a slightly different initial orientation state. Fig. 4.5b reports the reduced viscosity as a function of strain for the following reverse flow experiments conducted immediately after the first positive flow experiments. For the first positive experiment stopped at 1000 s, the reverse flow depicts a large reverse overshoot whereas for the other two experiments the reverse overshoots are much more smaller with a very different shape.

4.5. Model predictions

The model predictions have been calculated for a single point in simple shear for forward and reverse stress growth experiments. The fiber initial orientation was assumed to be isotropic. The strain was taken as $\gamma = \dot{\gamma}t$, where $\dot{\gamma}$ is the shear rate. The viscosity of matrix was taken to be 1Pa.s and the other parameters were r = 20, ϕ = 0.1, μ_2 = 300. Using the hybrid closure approximation we obtained a non-physical forward viscosity overshoot but a correct reverse viscosity overshoot whereas the quadratic closure approximation gave a good forward viscosity overshoot but a non-physical undershoot at the beginning of the reverse flow (simulation results not shown). Orthotropic and natural closure approximations have been tested and results are reported in Fig. 4.6. Using different values for C_I some closure approximations can describe well experimental results. With $C_I = 0.01$, the ORS closure yields similar results as the quadratic closure. The overshoot for the forward experiment is well described but non-physical oscillations are observed for the reverse flow. Other closure approximations gave correct overshoot shapes except for small undershoots following the overshoots. The ORT closure approximation appears to be a good compromise because it yields the smallest undershoot for the forward case (Fig. 4.6a). Very similar results were obtained using the ORL approximation (results not shown). With C_I = 0.001, the ORS closure gives the correct overshoot shape for the reverse flow with a small delay in the beginning (Fig. 4.6b). With the same value of C_I, the other approximations yield non-physical oscillations

for both forward and reverse flows. The ORS closure approximation shows a good agreement with observations as it yields accurate overshoot shapes for both forward and reverse flow; whereas the other closure approximations cannot describe the delay of the overshoot for the reverse flow (Fig. 4.6b).

The fiber orientation state has been calculated and visualized using ellipses calculated from the eigenvalues and the eigenvectors of the second-order orientation tensor. The variations of the second-order orientation tensor components with strain are reported in Fig. 4.7a (the arrows show the flow direction). The orientation state represented by ellipses is shown in Fig. 4.7b for the forward and the reverse flow conditions. Tumbling is predicted in the initial part of the reverse flow.

The fiber rotation (Eq. 4.4) is based on both convection (Jeffery, 1922) and diffusion (Folgar and Tucker, 1984). The convection term is perfectly reversible as shown in Fig. 4.8 for the viscosity as a function of strain for $C_I = 0$ (no diffusion). In this case the fibers for large strains tend to be perfectly aligned in the direction of flow and the viscosity reaches $\eta = (1 + 2\phi)\eta_m$ predicted by the Lipscomb model (Eq. 4.14). For the reverse flow the overshoot is exactly that predicted for the forward case. The diffusion term, C_I, adds "noise" around the Jeffery fiber trajectory and simulates interactions between the fibers. As shown in the figure for 2 values, C_I does not modify strongly the shape and width of the first viscosity overshoot. Nevertheless, diffusion modifies the orientation state for large deformations. Larger is the coefficient C_I, less oriented in the flow direction are the fibers and larger is the viscosity in steady state (Fig. 4.8a). When we apply a reverse flow immediately after the forward flow, we note that the reverse overshoot intensity and position strongly depend on coefficient C_I. We note also that in Figs. 4.6 and 4.8 the forward viscosity overshoot width is approximately equal to 10 and is not strongly modified by the coefficient C_I. The amplitude of the viscosity overshoot is directly linked to the coupling coefficient μ_2.

The experimental results of Fig. 4.5 have been simulated and the predictions are presented in Fig. 4.9. Fig. 4.9a reports the calculated stress growth viscosity corresponding to the forward direction. The parameters were η_m = 1 Pa.s, C_I = 0.01, r = 20, ϕ = 0.1, μ_2 = 300 and with the ORT closure approximation was used. The results for the situation corresponding to the reverse direction for the simulated experiments initially carried in the forward direction and stopped after 2 to 12 strain units are reported in Fig. 4.9b. For experiment stopped at strain of 2, a large overshoot with oscillations is observed. As the strain of the previous experiment is increased the reverse overshoot becomes smaller and the oscillations disappear. The simulation results are qualitatively in agreement with the experimental data reported in Fig. 4.5 although no oscillations were observed for our composites. Similar experimental oscillations have been reported by Barbosa *et al.* (1994).

The normal stress differences have been also calculated for forward and reverse simple shear flows with the same parameters as used for the results shown in Fig. 4.9. The assumption is that the matrix is Newtonian and does not exhibit any normal stress differences. Then, the normal stress differences obtained in the simulation are only due to the presence of the fibers. Fig. 4.10 shows the variation of the normal stress differences with strain. For the forward direction a large overshoot is observed for N_1 and a much smaller one for N_2 (Fig. 4.10a). Both normal stress differences are positive, but their values are very small. For the reverse flow situation a very small overshoot is observed for both N_1 and N_2. N_1 is initially negative before increasing and depicting the small overshoot. We note that the model can correctly describe the initial negative normal stresses differences when reversing the flow.

4.6. Discussion

The simulation results presented in Section 5 have shown that the Folgar-Tucker and Lipscomb model can qualitatively describe the transient viscosity and normal stress differences of glass fiber filled polymers. In all the simulation results the width of the

first overshoot was 10 or smaller and smaller viscosity and normal stress difference overshoots have been predicted (Ausias *et al.*, 1992). Industrial composites contain a large quantity of fibers well above the semi-dilute suspension limit. Also the experimentally observed reverse viscosity overshoot width was quite large (about 50 strain units). This is, to our opinion, due to fiber-fiber interactions. Fibers are close to their neighbors and their rotational motion is slowed down compared to that of an isolated fiber predicted by the Jeffery equation. Tucker and Huynh (2001) have shown that in injection molded parts there was a transition zone after the injection gate, which was larger in the experiments compared to that predicted by a finite element method simulation using the same model. In the experiments the fiber rotation in the transition zone appeared to be slower than predicted by the Jeffery or the Folgar-Tucker model. In the Jeffery model, fibers of infinite aspect ratio are assumed to follow an affine deformation. Fibers of finite aspect ratio should follow a quasi-affine deformation. The results reported in this paper suggest that the fiber motion is considerably slower than expected for affine deformation. In the light of these considerations, we empirically modify the model for simple shear by introducing a slip deformation defined by the following:

$$\gamma_s = \alpha \dot{\gamma} t \tag{4.26}$$

where α is the slip coefficient. The modified model contains three adjustable parameters, μ_2, C_I and α. The first parameter, μ_2, is the coupling coefficient relating stresses to the orientation of the fibers. Based on experimental results, some expressions have been proposed to calculate this coefficient. We note that these expressions have been established for dilute or semi-dilute fiber suspensions and as mentioned before the studied materials are concentrated suspensions of fibers of large aspect ratio and of large distribution of aspect ratio. In this work μ_2 is hence taken as a fitting parameter. The second parameter, C_I, is a diffusion coefficient added to the Jeffery model to take into account the interactions between fibers in semi-dilute suspensions. Values for this coefficient have been established using injection-molding experiments by Bay (1991)

who has also proposed an empirical equation (Eq. 4.5). Our experiments are completely different from the injection molding situation and we also take this coefficient as a fitting parameter. The third parameter, α, is a factor representing slip. Its value should be between 0 and 1. Physically it represents a direct effect of fiber-fiber interactions such as solid contact.

The model predictions with these three adjustable parameters have been calculated in order to obtain the best fits with both ORT and ORS closure approximations for the PP20 and PP30 data and results are presented in Figs. 4.11 and 4.12. The coupling coefficient controls the overshoot amplitudes, the diffusion coefficient controls mainly the reverse overshoot shape and amplitude and the slip factor controls the overshoot width. The polymer, fiber characteristics and parameters are reported in Table 4.3. Reasonable predictions are shown in these figures mainly for the stress growth viscosity (Fig. 4.11) for the ORS closure. The ORT closure cannot describe well the large width of the forward overshoot and the delay of the overshoot for the reverse flow (Fig. 4.11a). The predictions using the ORT closure are not reported in Figs. 4.11 b and 4.12. The predictions for both PP30 and PP20 are very similar but using slightly different values for C_I and α. As shown in Table 4.3 for the ORS closure, C_I decreases as physically expected from 0.007 to 0.005 and α increases from 0.33 to 0.38 as the fiber content goes down from 30 to 20 %. Using the same parameters the normal stress differences (Fig. 4.12) are qualitatively described but the overshoot for the reverse flow is overpredicted by the model and the predicted reverse overshoot occurs too soon. The deviations between the model predictions and the experimental results could be in part due to the assumption of a Newtonian matrix used for the model since polypropylene has a viscoelastic behavior. However, we note with interest that the initially negative normal stress differences when reversing the flow is qualitatively predicted.

It is interesting to know that with the ORS closure approximation the values obtained for the C_I coefficient are of the same order of magnitude as obtained by Folgar and Tucker (1984) and as calculated by the Phan-Thien *et al.* (2002) expression. With the

ORT closure the values of C_I reported in Table 4.3 are much larger than calculated for the proposed expressions of the literature. This is shown in Fig. 4.13. We note, however, that our values for C_I were obtained by fitting transient shear data, under completely different conditions compared to Folgar and Tucker (1984) and Bay (1991). Their coefficients were obtained from measurements of fiber orientation in injected parts.

Also, a comparison between the values obtained for μ_2, the coupling coefficient, for the aspect ratio of r = 20 and values from various expressions proposed in the literature are showed in Fig. 4.14. As we can see, all expressions except those of Shaqfeh and Fredrickson (1990) and Phan-Thien and Graham (1991) give nearly the same trend and values for μ_2. With the ORS closure approximation, the value obtained for μ_2 is of the same order of magnitude as calculated by Lipscomb *et al.* (1988) and Dinh and Armstrong (1984) for aligned fibers. We note that with the ORT closure, the values of 2000 and 1000 are near the values obtained by the expression of Shaqfeh and Fredrickson (1990) and that of Phan-Thien and Grahams (1991). All of these expressions have been established for dilute and semi-dilute suspensions and in Fig. 4.14 they have been extrapolated to the concentrated zone, corresponding to our suspensions.

4.7. Conclusion

The rheological properties of short glass fiber filled polypropylene have been studied under transient shear flow in parallel plate geometry of a rheometer in the molten state. An acceptable thermal stability was obtained by adding 1 mass % of Irganox B225 to the polymer and the absence of slip at the walls has been verified.

Experiments were carried out in the forward and reverse directions for creep and stress growth experiments. Viscosity and normal stress overshoots have been observed and attributed to fiber orientation under flow. A viscosity overshoot was observed each time the flow direction was reversed, and this was explained by fiber tumbling even if most the fibers are well aligned in the flow direction before reversing the direction. Large normal stress overshoots were also observed at a deformation slightly larger than that for

the viscosity overshoot. However, when the flow was reversed, the primary normal stress differences took initially negative values before depicting a positive overshoot and decreasing to a steady-state value. Also in the case of flow reversal, we detected in many instances a pseudo plateau for the viscosity lower than the steady-state value. This suggests non-affined deformation when most of the fibers are oriented in the flow direction.

A model based on the Lipscomb *et al.* and Folgar-Tucker equations can qualitatively describe the rheological behavior. The simulations carried out with this model predicted viscosity overshoot width smaller than those measured. This is tentatively explained by non-affined deformation and direct contacts with neighboring fibers, reducing fiber rotation. In an extended model, a slip parameter has been empirically included to reduce the fiber rotation speed. Overshoots have been well described with this model showing that it is capable of simulating fiber dynamic in concentrated solutions. Such a model could be quite useful to describe the push-pull process with short fiber filled polymers, where the flow direction is reversed. Fiber-fiber contacts and non-affined deformation play a major role on the rheological properties of concentrated suspensions of fibers.

Acknowledgements

This work was supported by the France-Quebec collaboration program and funded by NSERC (Natural Science and Engineering Research council of Canada). We wish to thank Pr. Charles L. Tucker III for helpful discussions and providing the program for the calculations of the orthotropic and natural closure approximations used in the model. Finally the materials used in the study were given by Targor, for which the authors wish to thank Dr. G. Krotkine.

Table 4.1. Relationship between indices in contracted and tensor notation.

m or *n*	*ij* or *kl*
1	11
2	22
3	33
4	23 or 32
5	31 or 13
6	12 or 21

Table 4.2. Forward overshoot width versus fiber weight fraction.

	PP5	PP10	PP20	PP30
Fiber weight fraction (%)	5	10	20	30
Overshoot width	33	44	48	50

Table 4.3. Polymer and fiber characteristics and parameter values.

		PP	PP30		PP20	
Fiber aspect ratio, r			21.4			
Fiber density, g/mL			2.500			
Polymer melt density, g/mL		0.760				
Fiber weight fraction			0.300		0.200	
Fiber volume fraction ϕ			0.115		0.071	
Closure approximation			ORS	ORT	ORS	ORT
Interaction coeff., C_I	Calculated (Eq. 4.5)		0.0035	0.0035	0.0067	0.0067
	Fitted (Fig. 4.11, 4.12)		0.007	0.021	0.005	0.026
Coupling coeff., μ_2	Calculated (Eq. 4.15b)		118.05	118.05	118.05	118.05
	Fitted (Fig. 4.11, 4.12)		80	2000	80	1000
Slip factor, α			0.33	0.33	0.38	0.38

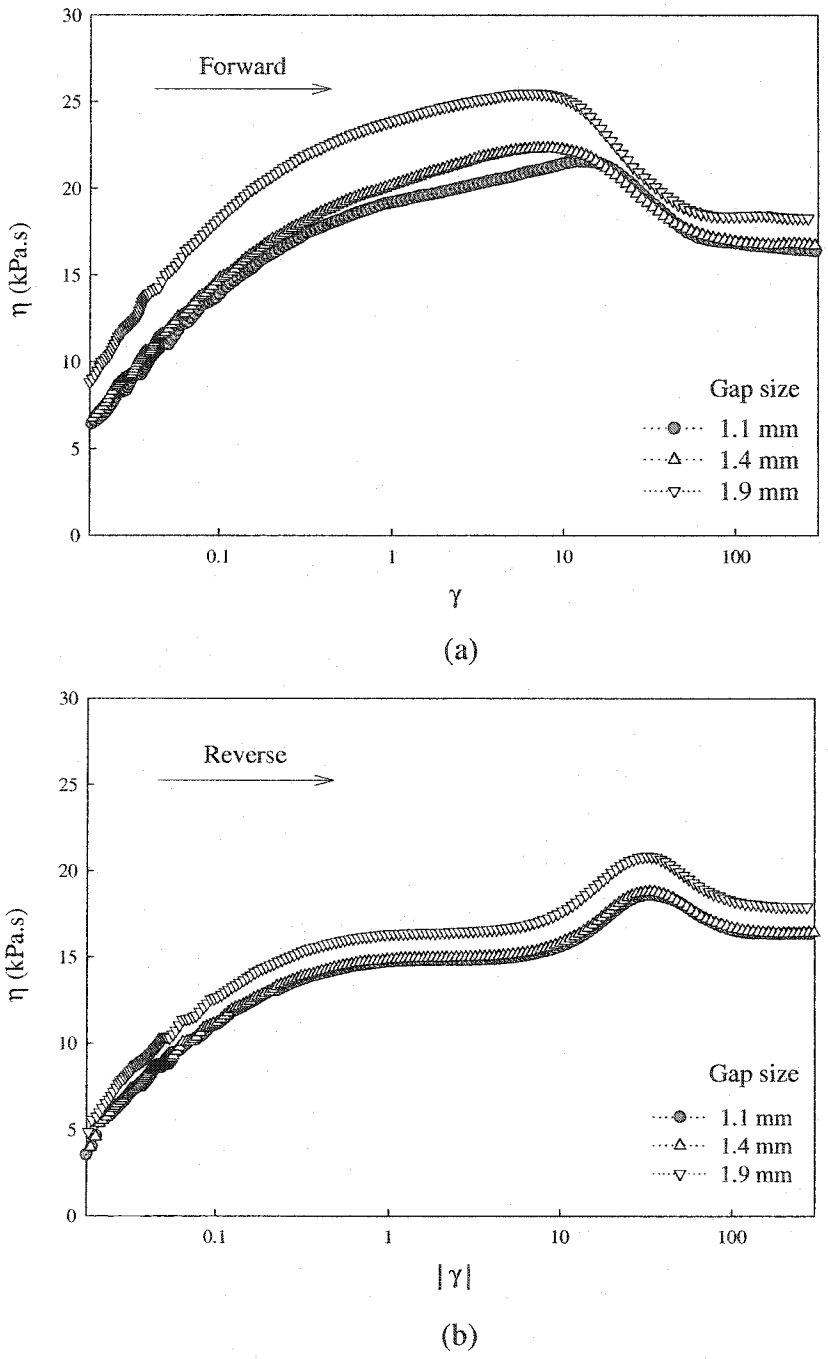


Figure 4.1. Creep viscosity in forward and reverse flows for different gap sizes for PP30 under an applied stress of 1000 Pa. (a) Forward flow. (b) Reverse flow.

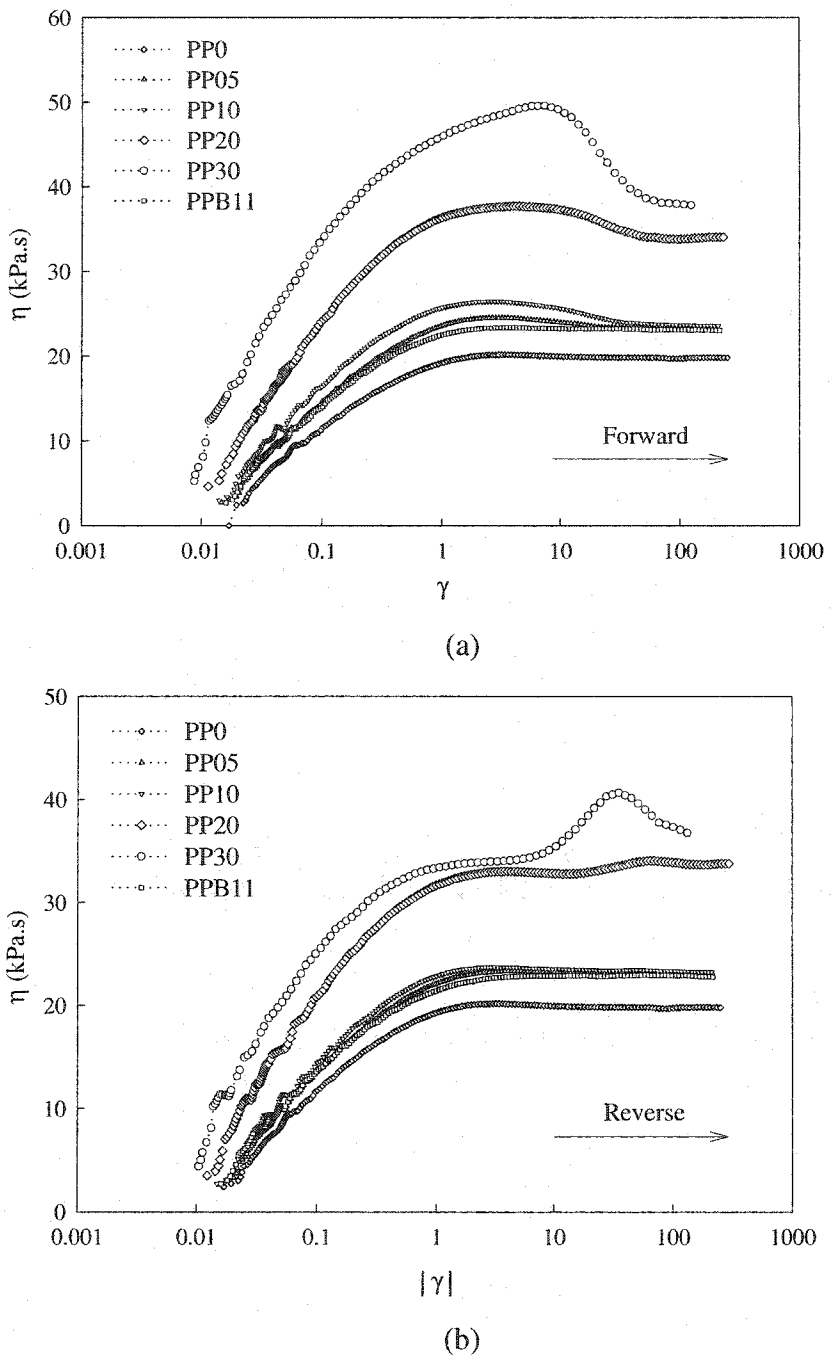


Figure 4.2. Creep viscosity in forward and reverse flows for different fiber contents and with sphere filled PP (applied stress of 1000 Pa). (a) Forward flow. (b) Reverse flow.

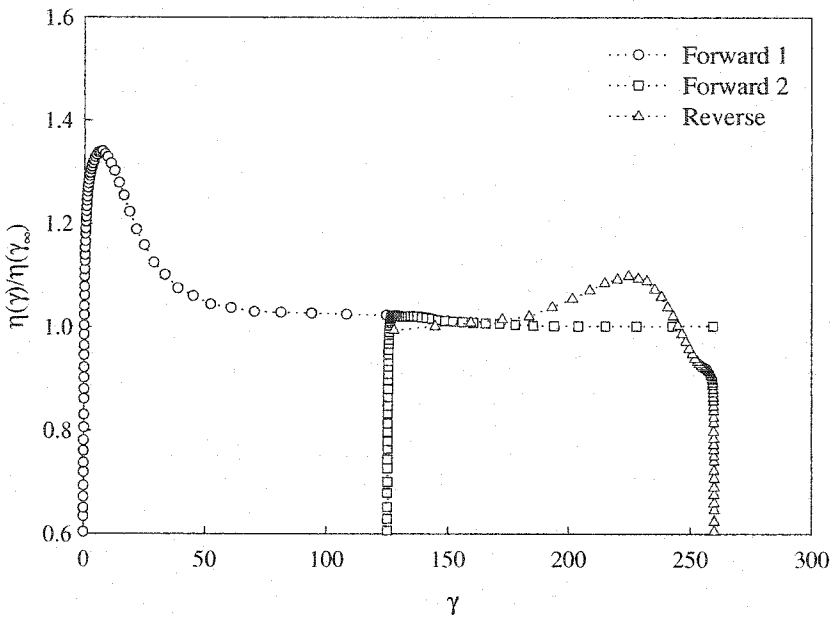


Figure 4.3. Reduced creep viscosity for two successive forward flows and a reverse flow for PP30 under an applied stress of 1000 Pa.

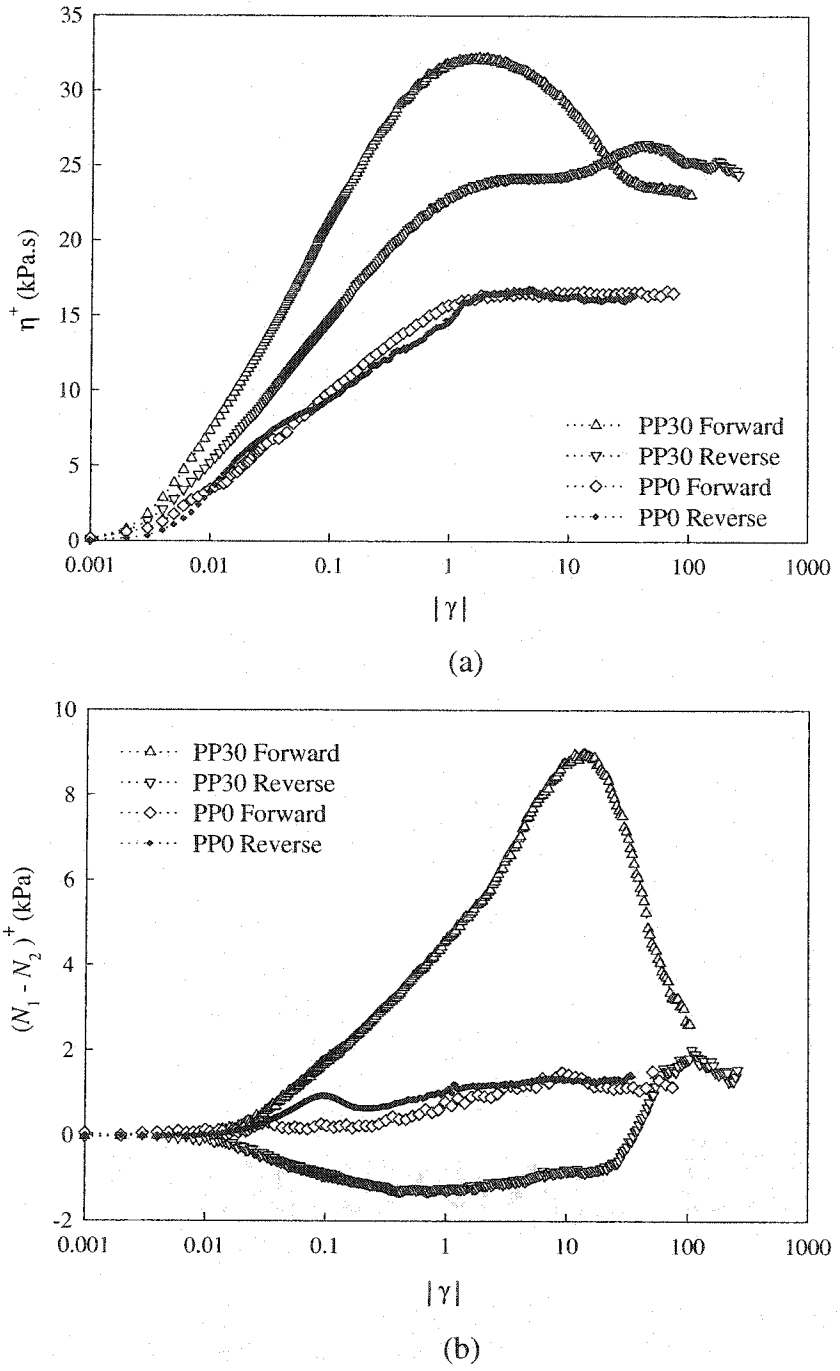


Figure 4.4. Stress growth data for experiments carried out at 0.1 s^{-1} for PP30 and PP0, in forward and reverse flows. (a) Start-up viscosity as a function of strain. (b) Start-up normal stress differences as a function of strain.

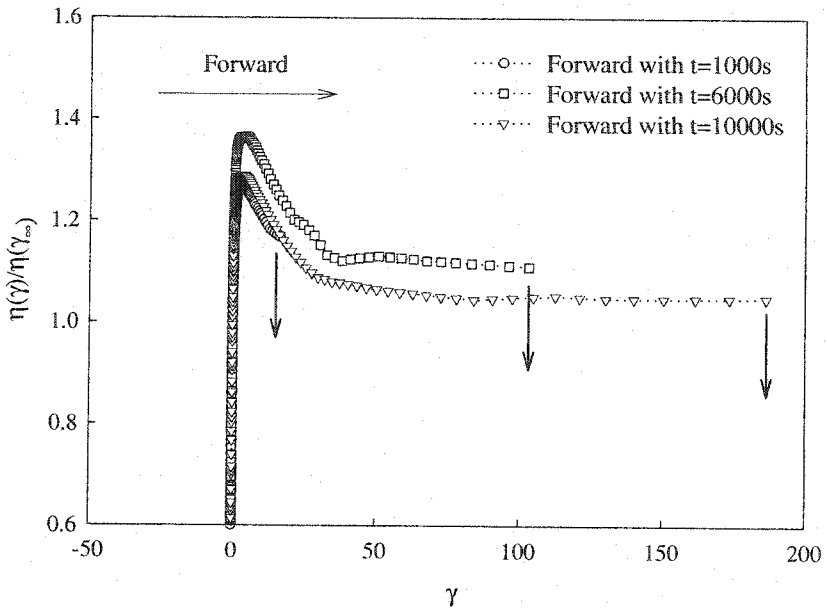


Figure 4.5. Reduced creep viscosity as a function of strain measured for a 20 wt % glass fiber/ PP in forward and reverse flows with different duration of the forward flow under an applied stress of 600 Pa. (a) Forward flow. (b) Reverse flow.

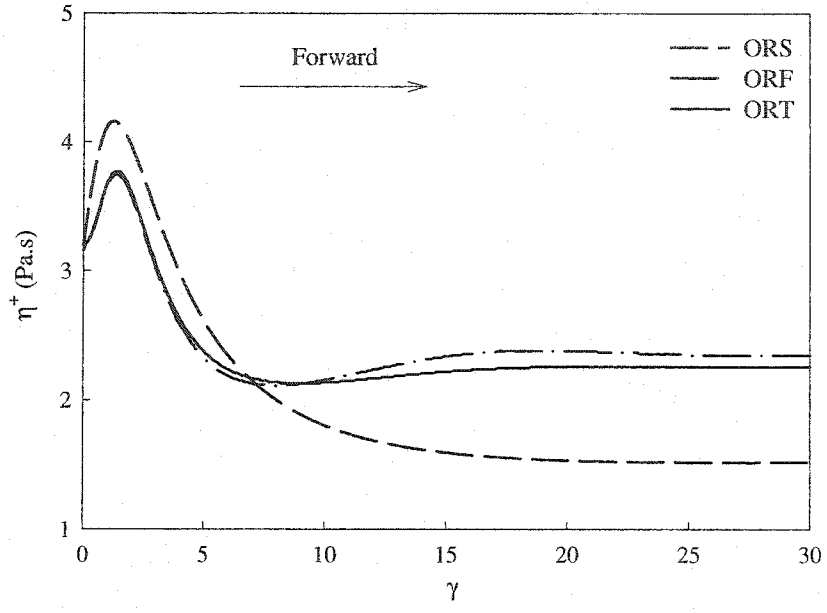
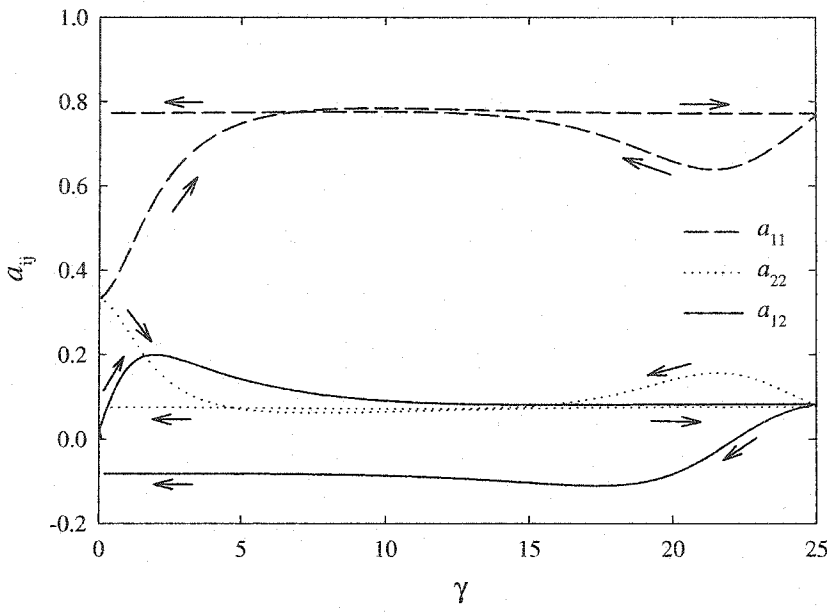
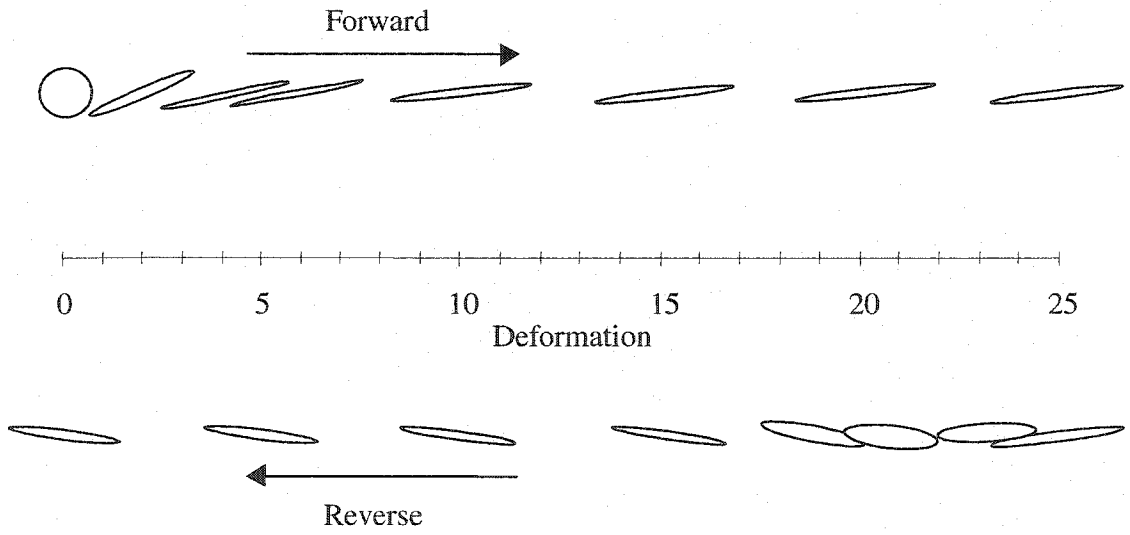


Figure 4.6. Simulation of the viscosity variations with strain in forward and reverse flows for orthotropic and natural approximations. The parameters are η_m = 1 Pa.s, r = 20, ϕ =0.1, μ_2 = 300 and C_I = 0.01, except for the ORS closure with C_I = 0.001. (a) Forward flow. (b) Reverse flow.



(a)



(b)

Figure 4.7. Fiber orientation in forward and reverse flows. (a) Variations of a_2 components with strain. (b) Fiber state evolution represented by ellipses.

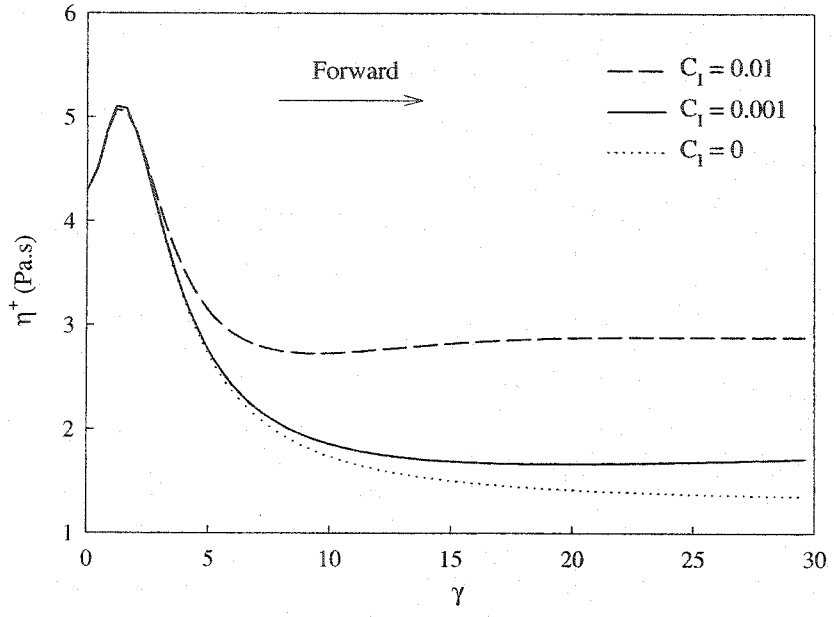


Figure 4.8. Simulation of the viscosity variations with strain in forward and reverse flows for different values of using the ORT closure approximation. The other parameters are η_m = 1 Pa.s, r = 20, ϕ = 0.1 and μ_2 = 300. (a) Forward flow. (b) Reverse flow.

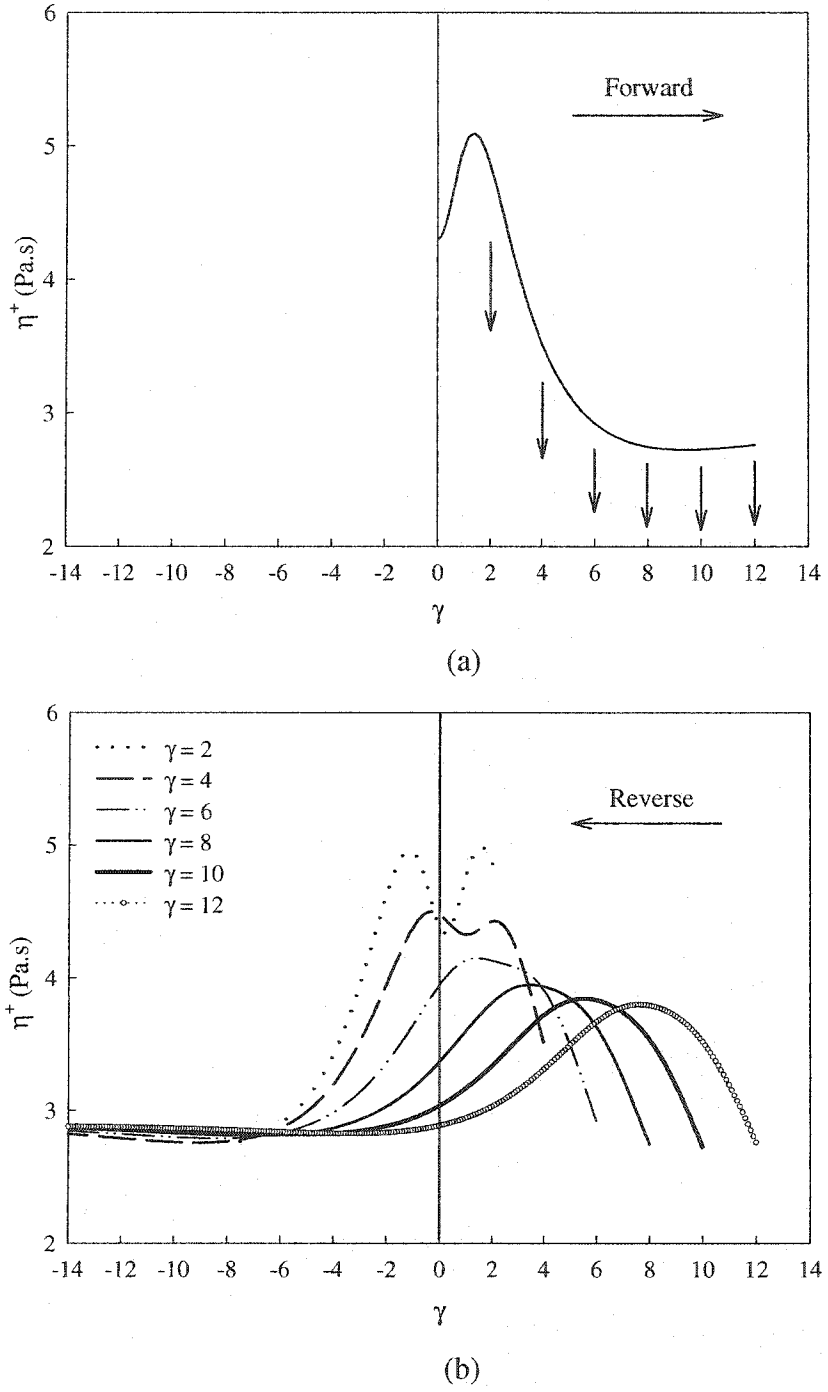
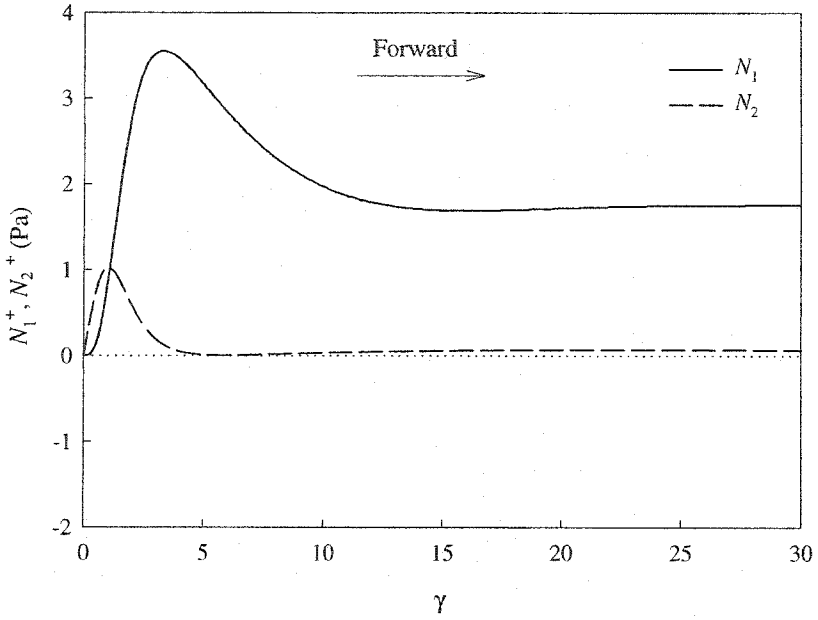
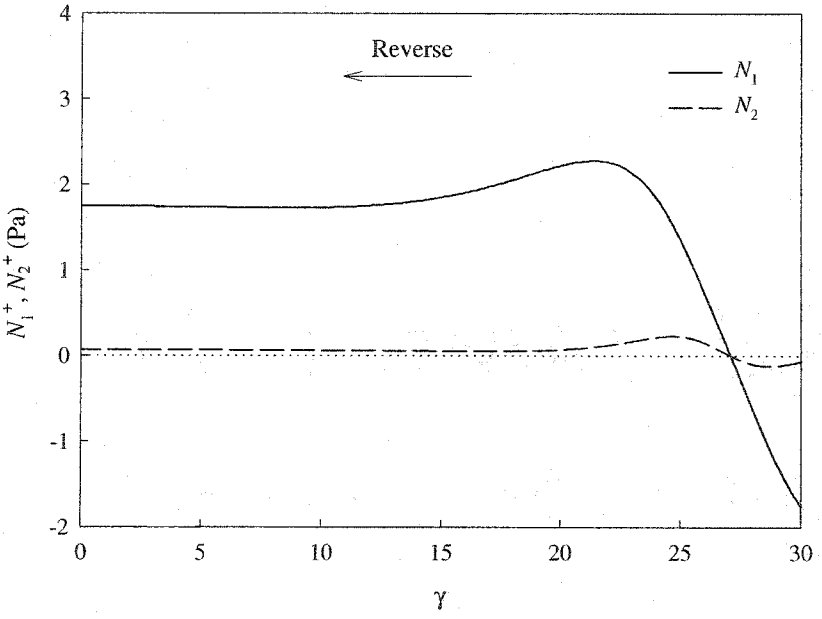


Figure 4.9. Simulation of the reduced viscosity variations for different maximum forward strain using the ORT closure approximation. The parameters are η_m = 1 Pa.s, r = 20, ϕ = 0.1, μ_2 = 300 and C_I = 0.01. (a) Forward flow. (b) Reverse flow.

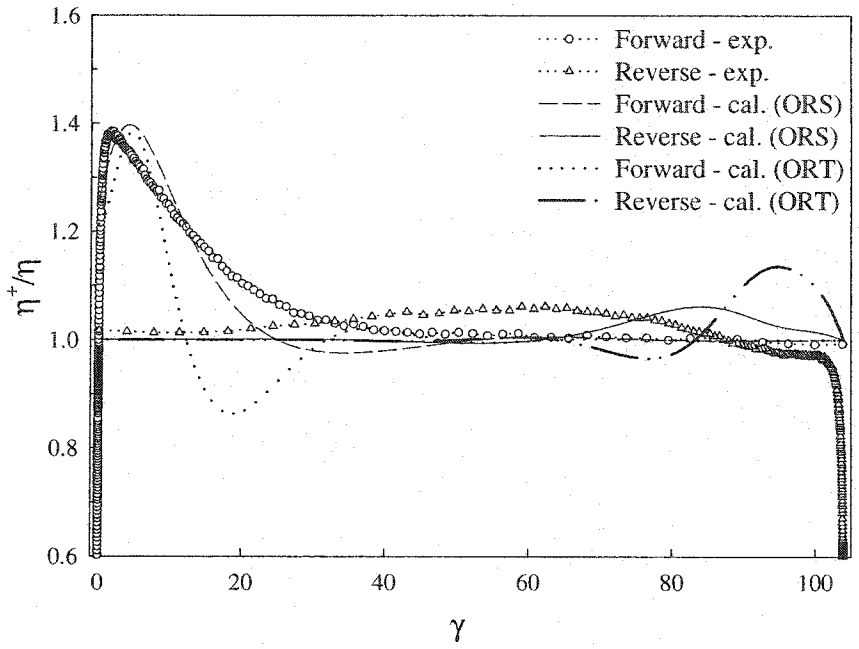


(a)



(b)

Figure 4.10. Simulation of the primary and secondary normal stress difference variations for forward and reverse flows using the ORT closure approximation. The parameters are η_m = 1 Pa.s, r = 20, ϕ = 0.1, μ_2 = 300 and C_I = 0.01. (a) Forward flow. (b) Reverse flow.



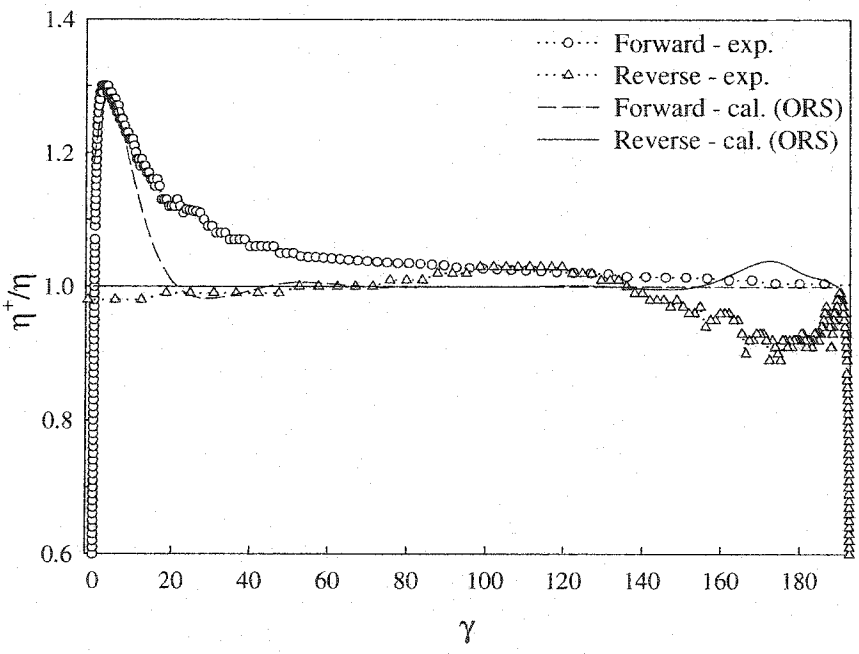
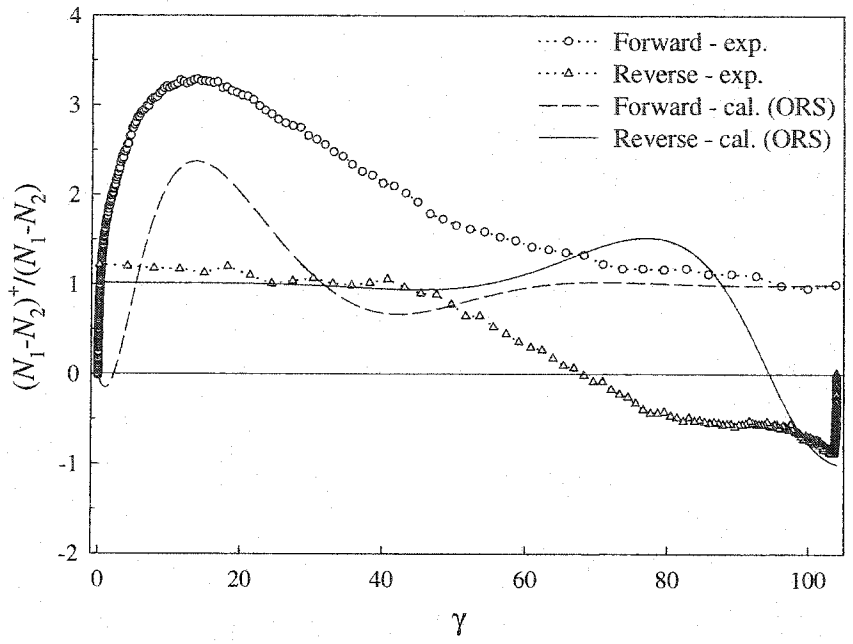
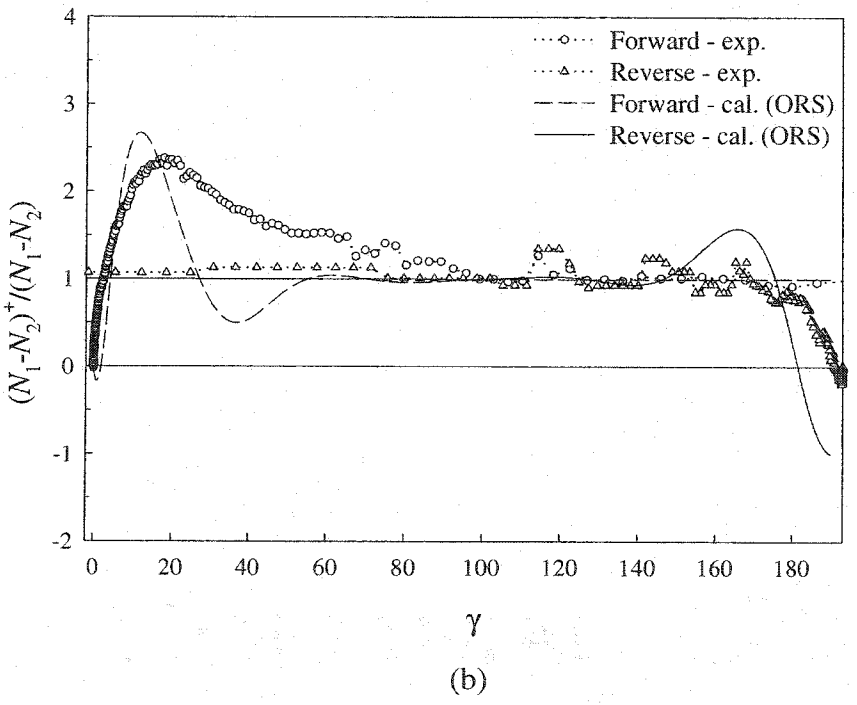


Figure 4.11. Comparison between the model predictions and the experimental reduced viscosity. The parameters are reported in Table 4.3. (a) PP30. (b) PP20.



(a)



(b)

Figure 4.12. Comparison between the model predictions and the experimental reduced normal stress differences. The parameters are reported in Table 4.3. (a) PP30. (b) PP20.

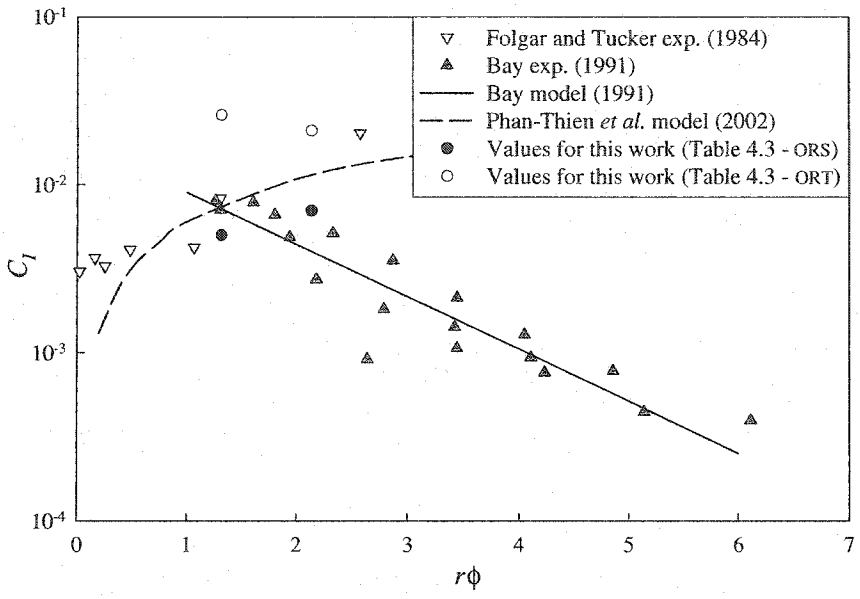


Figure 4.13. Comparison of values of C_I obtained in this work (Table 4.3) with results of the literature.

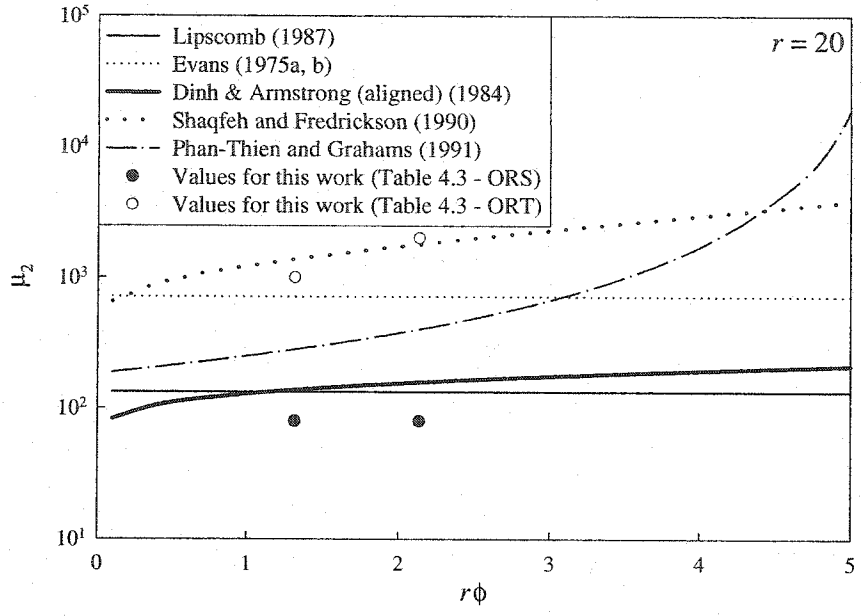


Figure 4.14. Comparison of values of μ_2 obtained in this work (Table 4.3) with results of the literature.

CHAPITRE V - RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SHORT FIBER MODEL SUSPENSIONS*

Ce deuxième article a pour objectif d'étudier le comportement rhéologique des suspensions de fibres courtes à partir de deux systèmes de matrices modèles : une matrice newtonienne et une matrice élastique idéale. Les effets dus à la présence des fibres en suspension ont été étudiés en régime établi ainsi qu'en régime transitoire dans les deux sens de l'écoulement. La nature de la matrice, le taux de fibres, le pré-cisaillement de l'échantillon ainsi que la durée du délai entre les expériences consécutives influencent le comportement de ces suspensions de fibres. Leur comportement transitoire nous a permis de mettre en évidence la présence d'une structure transitoire de fibres-alignées avec un certain angle dans la direction de l'écoulement.

---

* Cet article a été soumis au: Journal of Rheology

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF SHORT FIBER MODEL SUSPENSIONS

M. Sepehr [1], P.J. Carreau [1], M. Moan [2] and G. Ausias [3]

(1)CRASP, Chemical Engineering Department, Ecole Polytechnique, PO Box 6079, Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

(2)Laboratoire de rhéologie, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France

(3)LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de S[t] Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

Abstract

The rheological behavior of two series of model suspensions containing the same glass fibers in a Newtonian polybutene and in a Boger fluid has also been investigated. The steady-state shear viscosity of both suspensions increased with fiber content, but the suspensions in the Boger fluid became shear-thinning. Both types of suspension exihibited non-negligible normal stresses. The steady-state viscosity and normal stress difference of the suspensions in the polybutene are well predicted by the Lipscomb (1987) equation coupled with the Folgar-Tucker (1984) model. Both types of fiber suspensions were shown to exhibit shear and normal stress overshoots in stress growth experiments. Under flow reversal, a shear stress overshoot was observed at a larger deformation compared to the primary overshoot. The reversal overshoot has been attributed to tumbling of fibers that are not totally aligned in the flow direction even after a very long time. When the flow was reversed, the normal stress difference took initially minimum values (negative values in the polybutene case) and then depicted a smaller positive overshoot before reaching a steady-state value. The normal stress undershoot has been attributed to a transient fiber-oriented structure. The shape and the magnitude of these overshoots depend on the fiber content, nature of the matrix and time delay between consecutive experiments.

5.1. Introduction

Short fiber-filled composites are widely used materials in highly automated processing such as injection or compression molding. The pressure-driven flow induces a microstructure, which has profound effects on the rheological behavior of the filled melt, as well as on the mechanical, thermal, and electrical properties of fiber composites. The fiber orientation and distribution are functions of the imposed flow field, fiber concentration, fiber geometry, fiber-fiber interaction and the rheology of the suspending fluid.

Jeffery (1922) determined the motion of a single ellipsoid in the Stokes flow of a Newtonian fluid. His calculations show that a particle rotates around the vorticity axis by retracing the same paths called Jeffery's orbits. In the absence of Brownian motion effect and fiber interactions, a fiber remains in the same orbit forever. In real fiber suspensions, fiber-fiber interactions are present, hence playing a major role on their rheological properties.

Hydrodynamic interaction results when one fiber is placed in the vicinity of the flow field of another. In a suspension of fibers, hydrodynamic interaction is the mechanism by which fibers change orbit before a steady-state orbit is established. When the fiber content increases, contacts between fibers become probable. Petrich *et al.* (2000) showed that the dominant forces between fibers in the semi-dilute regime are the hydrodynamic interactions. Petrich and Koch (1998) have shown that, in concentrated fibers suspensions, the viscosity increases much more rapidly than predicted for purely hydrodynamic interactions. This increased viscosity has been attributed to mechanical contacts between fibers. The existence of normal stress difference is the evidence that fibers do not interact by purely hydrodynamic means and fiber contacts are present (Sundararajakumar and Koch 1997). For highly concentrated suspensions, Servais *et al.* (1999) assumed that at each contact point there are three forces: a normal force of

elastostatic origin, a Coulombic friction force and a lubrication force due to shearing of the thin film of liquid separating the fibers around the point of actual contact.

For dilute and semi-dilute regimes, many models have been developed based on the presence of hydrodynamic interactions (Dinh and Armstrong 1984, Shaqfeh et Fredrickson 1990, Rahnama *et al.* 1995). At higher concentrations, in semi-dilute and concentrated fiber suspensions, Sundararajakumar and Koch (1997) simulated the dynamic evolution of the suspension structure by neglecting the hydrodynamic interaction and taking into account the direct fiber contacts. Petrich *et al.* (2000), who worked on several fiber suspensions in Newtonian matrices, demonstrated that the microstructure and the rheology measurements of the semi-dilute fiber suspensions was in good agreement with a theory including hydrodynamic interactions (Rahnama *et al.* 1995). However, by increasing fiber concentration, this hydrodynamic model (Rahnama *et al.* 1995) underestimates the measured viscosity, which is in good agreement with mechanical contact simulation results (Sundararajakumar and Koch 1997).

The transient viscosity of concentrated suspensions of short fibers in a molten polymer, measured in creep or stress growth experiments, exhibits an overshoot, which increases with fiber content. Large normal stress difference overshoots were also observed at a deformation slightly larger than that for the viscosity overshoot (Ramazani *et al.* 2001). These overshoots are attributed to the presence of the fibers. Initially the orientation of the fibers is isotropic and under deformation in simple shear flow, the fibers orient themselves in the flow direction. The peak of the overshoots corresponds to an average fiber orientation of 45° (Laun 1984), i.e. the fibers become parallel to the maximum extensional direction, and the fibers become highly oriented under steady-state conditions. The following transient viscous response depends on whether the shear is reapplied in the same or in the opposite direction. When the flow is restarted in the same direction, the viscosity and the normal stress difference rapidly attain their previous steady-state values. However, when the flow is restarted in the opposite direction, the viscosity exhibits a reversal overshoot at a deformation larger than that for the first

viscosity overshoot. (Ganini and Powell 1986, Barbosa and Bibbo 2000). The strain-dependent reversal peak is explained by fiber tumbling even if most of the fibers are largely aligned in the flow direction before reversing the direction.

Narumi *et al.* (2002) studied concentrated suspensions of beads in transient shear flows as in this work. They have suggested that the particles tilted over when reversing the flow direction as predicted by the Phan-Thien theory (Phan-Thien 1995) for concentrated suspensions of beads, assuming that the particles are linked together and form non-spherical particles. At the beginning of the reverse flow the normal stress difference has a negative value. Kolli *et al.* (2002) also obtained negative normal stress values for suspensions of polystyrene beads in a Newtonian matrix. However, none of them found any reverse overshoot, as we have observed for glass fiber suspensions in polypropylene. In the case of agglomerated spheres, the extensional flow components must break down the structure and prevent the appearance of any overshoot.

Haan and Steif (1998) simulated using finite elements interparticle contacts in the slow flow of a concentrated planar suspension of cylinders. They incorporated particle roughness into their calculations by fixing the minimum distance that two interacting cylinders could approach each other. Their simulation results revealed the development of a distinct particle-phase pressure under an applied simple shear. The particle-phase pressure is defined as the difference between the isotropic part of the average stress in the suspension and the isotropic part of the average stress in the interstitial fluid surrounding the particles. They attributed the particle-phase pressure to two sources: the anisotropic arrangement of the particles and the contacts between particles due to their surface roughness. They made also some calculations for flow reversal experiments and they found that the relative viscosity of the suspensions started at a value lower than the previous steady value. They also predicted that the particle-phase pressure was negative at first and increased passing through zero until it reached a positive steady-state value equal to that obtained in the previous (opposite) direction of flow. This is similar to the transient behavior observed for spherical particle suspensions (Kolli *et al.* 2002).

In the case of fiber suspensions, the fiber orientation and the fiber-fiber interaction complicate the transient behavior. Interactions between particles have a profound effect on the microstructure of a suspension, and hence on its macroscopic properties. In semi-dilute and moderately concentrated fiber suspensions, depending on concentration and fiber microstructure, both the hydrodynamic interactions and contacts between fibers play major roles. The purpose of this work is to clarify the transient behavior of fiber suspensions undergoing simple shear flow and to determine the role of the matrix elasticity on the transient behavior. This paper presents results of a series of consecutive transient experiments for short fiber non-dilute suspensions. These results are interpreted in light of interaction between fibers, their orientation and the anisotropic structure formed by the fibers and the properties of the matrix.

5.2. Experimental

5.2.1. Preparation of suspensions

For a better understanding of the role of the viscoelastic properties of the matrix, the widely used polypropylene was replaced in the first case by a Newtonian matrix and, in the second case, by an elastic matrix (Boger fluid).

Glass fibers were recovered from a commercial filled polypropylene containing 30 wt.% short glass fibers (PP30, Targor Hostacom G3 N01L). To prevent thermal degradation during rheological measurements, an antioxidant was added to these composites using an internal mixer. During mixing, fibers broke and a different fiber length distribution was obtained in comparison with the initial one. In order to keep the same fiber rigidity, average length and length distribution as in the used commercial polypropylene composites, PP30, we used the same glass fibers obtained by calcination at 600°C for 30 min of the polypropylene composite mixed in an internal mixer. The glass fibers had an average diameter of 14 μm and their nominal length was 500 μm but the measured average length after blending was 300 μm. The aspect ratio for the fibers was then $r = L/D \cong 20$. Using the Forgacs and Mason (1959) expression for fiber bending in

shear flow, it was found that the flexibility of the fibers was negligible for our glass fiber with this aspect ratio in moderately low viscosity medium as used here. Calcination removed the original surface treatment of the fibers and the addition of some surfactant might be required to improve the dispersion of the fibers in the Newtonian and Boger fluids. That is why it was crucial to verify that the matrix wetted the glass fibers. Using an optical microscopic, we did not observe any micro-bubbles on the surface of the fibers and the dispersion of the fibers in the matrices was homogeneous. We assumed, then, that there was a suitable compatibility between the glass fibers and both the Newtonian and Boger fluids.

The Peclet number, (hydrodynamic forces / Brownian forces), given by $Pe = \dot{\gamma}/D_r$ with D_r the rotary diffusion coefficient, can be estimated as: $Pe = \eta_m \dot{\gamma} \pi L^3 / 3k_B T \ln r$ (Chaouche and Koch 2000). η_m is the matrix viscosity, L is the length of fibers, k_B is Boltzmann's constant and T is the absolute temperature. The Pe calculated at the lowest rate ($0.1\ s^{-1}$) for both Newtonian and the Boger fluids are, respectively, 3.4×10^9 and 1.5×10^9. Since the Pe is larger than 10^8, the fibers can be considered as non-Brownian.

The first series of the model suspensions was composed of a Newtonian matrix and of the short glass fibers, obtained by calcination. The selected Newtonian matrix was a polybutene (PB, Stanchem Indopol H100) with a molecular mass of 920 g/mol, a density of 0.89 g/mL and a viscosity of 24 Pa.s at 25°C. This matrix is not volatile at the test temperature (25°C). In order to compare directly the behavior of the model suspensions with the commercial polypropylene composites used in our previous work, we keep the same fiber volume fractions. PB05, PB10 and the PB20 are the suspensions in PB containing respectively 1.58, 3.27 and 7.06 vol % of fibers. Table 5.1 lists the different suspensions and their fiber volume fraction, ϕ. It can be implied from the criteria of $\phi << 1/r^2$ for dilute suspensions, $1/r^2 << \phi << 1/r$ for semi-dilute suspensions

and $\phi > 1/r$ for concentrated suspensions, (Tucker and Advani 1994), that PB05 and PB10 correspond to the semi-dilute and PB20 to the concentrated regime.

The second series of model suspensions had an elastic matrix. For this purpose, we chose a Boger fluid, called B, which is composed of 91.0 mass % of the same PB, 0.6 mass % of polyisobutylene (PIB) with high molecular weight ($M_w \approx 1\times10^6$g/mol, of Sigma-Aldrich) and 8.4 mass % of kerosene (Mighri *et al.* 1997). The elastic solution, B, was prepared using a low-speed mixer at room temperature, to avoid the degradation of high molecular weight polymer. A period of five days was proven to be sufficient to ensure a good dissolution (Boger and Binnington 1977). To avoid evaporation or degradation, the solutions was hermetically kept at approximately 5°C. The Boger fluid, B, had a density of 0.98 g/mL and a viscosity of 10 Pa.s at 25°C.

The model suspensions are composed of the Boger fluid, B, and the short glass fibers obtained by the calcination of polypropylene composites. B05, B10 and the B20 are respectively the suspensions in B containing 1.58, 3.27 and 7.06 vol % of fibers (see Table 5.1). With the mentioned criteria above, both B05 and B10 correspond also to the semi-dilute and B20 to the concentrated regime.

The suspensions were prepared by hand mixing using a spatula to avoid breakage of the fibers. The difference between glass fibers and the matrices density can cause sedimentation of fibers in these suspensions. However, the fiber sedimentation time scale, τ_s, (the time required for a fiber parallel to the vertical direction to sediment over its length) was calculated using the expression proposed by Chaouche and Koch (2000), $\tau_s = 8\eta_m L/\Delta\rho g D^2(\ln 2r - 0.72)$. We obtained $\tau_s \approx 2$h and ≈ 1h for the PB and the Boger fluid, respectively. To minimize the effect of sedimentation, the rheological experiments were carried out in periods of time shorter than the sedimentation time of the suspensions. The suspensions were remixed prior to rheological measurements.

5.2.2. Rheological measurements

The rheological properties of the fluids and fibers suspensions have been measured using a stress-controlled rheometer, AR2000 of TA Instruments. Also a controlled rate ARES (Rheometric Scientific) was used for stress growth experiments. Parallel plate fixtures were used for all experiments with fibers suspensions. A cone-and-plate geometry was also used for the fluids, with a plate radius of 25 mm, a cone angle of 0.4 radians and a gap of 51 μm. For the model suspensions, the plate radius R was 25 mm. For all measurements except those mentioned a 1.4 – 1.5 mm gap was used. The value of the gap-to-fiber length ratio was much larger than 3:1, which has been suggested as the minimum value to prevent wall effects on measurements (Blakeney 1966, Attanasio *et al.* 1972). It was necessary to apply a thin film of silicone oil of low viscosity on the edge of the free surface of the sample during rheological measurements to prevent the evaporation of the kerosene. This technique was used by Mighri *et al.* (1997).

All experiments were carried out at 25°C, using a Pelletier device or a parallel-plate with a thermocouple in contact with the base of the lower plate, the temperature was measured. The variation of temperature was negligible (± 0.1°C).

In this study, we carried out consecutive stress growth experiments with and without time delay between each experiment. The time delay of the rheometer for immediate successive experiments was not a really zero but it was estimated to be about 0.1 s ($t_d \leq 0.1$ s).

It was crucial to verify that the rheological results were independent of the gap used in carrying out the experiments. To verify the absence of slip and wall effects for the model fiber suspensions, we glued a waterproof sand paper of mesh 80 to both plates of the rheometer. Several stress growth experiments have been carried out using the ARES for three different gap sizes of 2.1, 1.4 and 1.0 mm with and without sand paper glued to

the plates. The two largest gaps with and without sand paper gave the same values estimated to be within ± 5 %, that is less than the reproducibility of the data. These experiments confirmed the absence of slip and the gap was therefore maintained at 1.4 – 1.5 mm, without the use of sand paper, for the rest of the experiments.

5.2.2.1. Polybutene

The steady-state, η, and complex viscosity, η^*, data of the polybutene are reported in Fig 5.1a. Both functions are equal and independent of the shear rate or frequency, in the experimental range investigated. The behavior is Newtonian and this was confirmed by the absence of significant normal stress differences. The relaxation time, λ_R, was calculated using the Maxwell relation (Carreau *et al.* 1997):

$$\lambda_R = \frac{N_1}{2\eta\dot{\gamma}^2} \tag{5.1}$$

where N_1 is the primary normal stress differences. For N_1 measured at the larger shear rates of 5 and 10 s^{-1} λ_R is found to be in order of 0.004 s for the PB, which is negligible. The high temperature dependency of the viscosity of polybutene could generate an error in the measured values. The viscosity – temperature relationship can be expressed by:

$$\eta = \exp(mT + a) \tag{5.2}$$

where T is the temperature in °C and m and a were determined using regression. Typical values for the PB were $m = -0.0898$ $°C^{-1}$ and $a = 5.425$. During viscosity measurements, the temperature was recorded and the above-mentioned correlation used to account for small temperature fluctuations.

5.2.2.2. *Boger fluid*

Fig. 5.1a compares the steady-shear viscosity and normal stress differences of the Boger fluid to its complex viscosity, η^* and storage and loss moduli, respectively, *G'* and *G"*. Both the steady-shear and complex viscosities are essentially those expected for Boger fluids. The incorporation of the polyisobutylene/kerosene solution in the polybutene decreases the viscosity of the polybutene and the behavior becomes slightly shear-thinning but the long chains of the PIB increases the elastic properties. As expected the primary normal stress difference is quadratic with respect to the shear rate. The storage modulus, *G'*, is related to N_1 at low frequency or shear rate (Carreau *et al.* 1997):

$$\lim_{\omega \to 0} \frac{G'}{\omega^2} = \frac{1}{2} \lim_{\dot{\gamma} \to 0} \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} \tag{5.3}$$

The values for the relaxation time calculated via Eq. 5.1 are reported in Table 5.2; λ_R of the Boger fluid is about constant and equal to 0.06 s in comparison to 0.004 s for the polybutene.

The stress growth behavior of the Boger fluid was measured using both parallel plate and cone-and-plate geometries. For the cone-and-plate geometry, the primary normal stress differences N_1 can be obtained from the normal force *F* tending to separate the two surfaces, measured by a force transducer and calculated by (Carreau *et al.* 1997):

$$N_1 = -(\sigma_{11} - \sigma_{22}) = \frac{2F}{\pi R^2} \tag{5.4}$$

where *R* is the radius of the cone and the plate. For the parallel plate geometry, the viscosity and normal stress differences can be obtained from the measurements of the torque, *T*, and the normal force, *F*, respectively, as functions of the shear rate at the rim, $\dot{\gamma}_R$, via the following two expressions (Carreau *et al.* 1997):

$$\eta(\dot{\gamma}_R) = \frac{T}{2\pi R^3 \dot{\gamma}_R}\left[3 + \frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R}\right] \tag{5.5}$$

$$N_1(\dot{\gamma}_R) - N_2(\dot{\gamma}_R) = \left(\frac{2F}{\pi R^2}\right)\left[1 + \frac{1}{2}\frac{d \ln F}{d \ln \dot{\gamma}_R}\right] \tag{5.6}$$

For a Boger fluid, the shear viscosity is constant and the normal force is quadratic with respect to the shear rate. Hence, $\frac{d \ln T}{d \ln \dot{\gamma}_R} = 1$ and $\frac{d \ln F}{d \ln \dot{\gamma}_R} = 2$. Using rate sweep experiment results, corrected values of N_1 - N_2 were obtained and values of N_2 for this Boger fluid are compared to values of N_1 in Table 5.2. Our results confirm the rare literature data that N_2 is about – 10 % of N_1 (Bird *et al.* 1987).

Fig. 5.1b compares the stress growth viscosity and normal stress differences of the Boger fluid for both (opposite) shear directions defined in this paper by the clockwise (CW) and counterclockwise (CCW) flow directions, at a shear rate of 10 s^{-1}. The data for the polybutene is also shown for reference. The transient shear stress and normal stress data of the polybutene show that it is slightly elastic but of negligible importance with respect to the Boger fluid. For the Boger fluid, the stress growth behavior is typical of a viscoelastic fluid with gradual increases of the viscosity and normal stress difference before steady-state plateaus are reached. Steady state for the Boger fluid has been reached after about 5 and 30 s for the viscosity and of the normal stress difference, respectively, in comparison of 0.1 s for both the viscosity and normal stress difference of the polybutene. After 1000 s of stress relaxation, the direction of shear was reversed for the Boger fluid. The viscosity increases gradually and reaches a steady-state plateau with the same value. As seen in Fig. 5.1b, N_1 - N_2 reaches also a steady-state plateau, although a difference of almost 7% between the steady-state plateaus of the CW and the CCW flow directions can be observed. We ruled out the possibilities of miscalibration of the normal force and torque transducers, of error in parallelism of the plates and also of inequality of

the rotational speeds in the clockwise and counterclockwise directions. This difference appeared to be inherent to the instrument. However, it became negligible at larger values of the normal stresses.

Fig. 5.1c reports the shear stress and normal stress relaxation for both the PB and Boger fluids. We note that for the polybutene the shear stress and normal stress relaxation functions decrease much faster in comparison to the relaxation functions for the Boger fluid. These results were expected from the differences in relaxation time obtained for both fluids. The time, t_0, necessary for the shear stress to decay to 1% of the initial value, is 0.15 and 6 s for the PB and the Boger fluid, respectively, whereas the corresponding time for the normal stress is 0.06 and 5.5 s, respectively. The very short relaxation time (0.06 s) for the PB is indicative of its very low elasticity. For both fluids, the stress relaxation is considerably longer than predicted from the previously determined relaxation time using an upper-convected Maxwell or Oldroyd-B model.

5.3. Experimental results and discussion

5.3.1. Steady-state regime

The literature on fiber filled suspensions shows that introducing fibers in both Newtonian and non-Newtonian fluids increases the zero shear viscosity and the first normal stress difference of the suspending fluids. Fig. 5.2a compares the reduced steady-state viscosity ($\eta_r = \eta/\eta_m$) as a function of shear rate for the fiber suspensions in the polybutene and the Boger fluid in the shear rate range of $0.1 - 10\ s^{-1}$. Steady state is reached when the fibers are aligned in flow direction; that means the viscosity is determined from this orientation state. Each curve represents an average of three sets of steady-state data for which enough time was allowed for each measurement to reach the steady state. In Fig. 5.2a, we note that by adding fibers to the polybutene, the viscosity of the suspensions increases slightly with fiber content but the behavior remains Newtonian. Petrich *et al.* (2000), who measured the dynamic viscosity of several suspensions of glass fibers in Newtonian matrices, found a similar behavior for suspensions at low

concentration and aspect ratio, $r\phi = 0.5$. For a similar $r\phi$ (= 1.5) as our PB20, they found a modest shear-thinning region at lower frequency (< 0.3 rad.s^{-1}), the shear-thinning effects increasing with $r\phi$. Ganini and Powell (1985) have reviewed most of the literature in this area and found that the dependence of the suspension viscosity on shear rate increased with increasing fiber aspect ratio and concentration. For an aspect ratio of 35 – 45, a Newtonian plateau exists at shear rates above 10 s^{-1}, with very weak shear-thinning at lower rates. For aspect ratio larger than 100, strong shear-rate dependency for the viscosity was observed over 0.1 – 100 s^{-1}. Kitano and Kataoka (1981), who measured the shear-rate dependence of suspensions of vinylon fibers with $r = 45$ in a silicon oil, found a significant shear-thinning in the $0.0 - 0.1$ s^{-1} range, but the relative viscosity was constant above 1 s^{-1}. Petrich *et al.* (2000) suggested that this steady shear viscosity measurements were just part of the high-shear Newtonian regime, which may explain why such modest shear-thinning was observed in their measurements for lower $r\phi$. In contrast to the suspensions in the polybutene, the viscosity of the fiber suspensions in the Boger fluid increases markedly with fiber content and the suspensions are shear-thinning (Fig. 5.2a). It seems that the high-shear Newtonian regime is shifted to higher shear rates for the fiber suspensions in the Boger fluid.

The reduced viscosity as a function of fiber content for the suspensions in the Newtonian matrix in the used range of shear rates, is fairly well described by the Lipscomb equation established for dilute suspensions (Jeffery's hypothesis) of high aspect ratio fibers (Lipscomb 1987):

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} = \eta_m\left(1 + 2\phi(1 + \mu_2 a_{1212})\right) \tag{5.7}$$

where a_{1212} is the orientation tensor component in the shear plane (= 0.0177 using the Folgar and Tucker model (1984) with the interaction coefficient $C_I = 0.0028$, the ORT

closure approximation defined by Wetzel and Tucker (1999)) and μ_2 the coupling coefficient taken as 150.

Fig. 5.2b shows the reduced steady shear viscosity as a function of fiber volume fraction for the suspensions in the PB and the Boger fluids. The sensitivity of the transducers did not permit us to measure the rheological properties of these suspensions for lower shear rates, hence we could not verify if a low shear rate plateau for the suspensions in the Boger fluid could be reached. We compare the reduced viscosity of the behavior of both families of the fiber suspensions, determined at the shear rate of 1 s^{-1}. We note that the reduced steady shear viscosity is a linear function of the fiber volume fraction for the PB as predicted by Eq. 5.7 (with the above value of the parameters) and is independent of the shear rate. In the Boger fluid, the increase of the reduced viscosity with fiber content is much more pronounced than that in the Newtonian matrix. This behavior suggests that fiber-fiber interaction (contacts) dominates, tentatively explained by some adsorption of the high molecular weight polyisobutylene chains on the glass fibers. The adsorbed PIB chains are long enough to form entanglements in the suspending fluid and hence, increase interactions between the neighboring fibers. However, more work is needed to determine the polymer adsorption and elucidate this effect.

Fig 5.3a compares the normal stress differences as functions of the shear rate for the polybutene and the fiber suspensions in the Boger fluid. The normal stress difference of the suspensions in the PB has a slope of unity whereas the Boger fluid depicts a quadratic behavior with the respect to the shear rate, as observed for the Boger fluid without fibers. For both fluids, but the magnitude of the normal stress difference increases with fiber content, but the increase is more pronounced for the suspensions in the PB.

Normal stress differences predicted for simple shear are generally small or zero, except for transient experiments when the particles has not yet oriented in the flow

direction (Dinh and Armstrong 1984, Altan *et al.* 1989). However, the Lipscomb equation (Lipscomb 1987) gives the following relation :

$$N_1 - N_2 = 2\phi\eta_m\mu_2\dot{\gamma}(a_{1112} - 2a_{2212} + a_{3312}) \tag{5.8}$$

Using the Folgar and Tucker model (1984) with the same parameters as for the predictions of the viscosity (Fig. 5.2b), the components of the orientation tensor are non zero and Fig. 5.3b shows an excellent agreement between the predictions of this equation and the normal stress data of the fiber suspensions in PB.

A few authors have reported also non-zero normal stress differences in steady-state shear flow for non-dilute fiber suspensions in Newtonian fluids (Carter 1967, Carter and Goddard 1967, Christensen 1981, Goto *et al.* 1986, Zirnsak *et al.* 1994). Carter (1967) found that "truly" dilute suspensions of elongated particles would not exhibit steady non-zero normal stresses for simple shear flow. However, for non-dilute fiber suspensions in Newtonian fluids where the fibers are of large aspect ratio the following equation was presented to correlate the first normal stress difference to the fiber content and aspect ratio:

$$N_1 = K\eta_m\dot{\gamma}\frac{\phi r^{3/2}}{\ln 2r - 1.8} \tag{5.9}$$

where K is a constant that must be determined experimentally. This equation is based on the assumption that collisions between fibers are the major cause for non-zero normal stresses in steady flow.

Assuming N_2 negligible in comparison to N_1, the normal stress difference scaled according to the model of Carter (1967) were calculated and are presented in Fig. 5.4 as a function of the shear rate for the suspensions in the polybutene. The slope is equal to 1 in agreement with the literature data (Carter 1967, Carter and Goddard 1967, Christensen 1981, Goto *et al.* 1986, Kitano and Kataoka 1981, Zirnsak *et al.* 1994) for fiber

suspensions in Newtonian fluids. Using carbon, nylon, vinylon and glass fiber, Goto *et al.* (1986) measured slopes of N_I versus shear rate varying between 0.5 and 1.2 for fiber suspensions with different fiber concentrations and aspect ratios. They found that an increase in aspect ratio increased the observed values of N_I, but decreased the value of the slope observed on the log-log plot. They observed also that increasing the concentration of fibers at a given aspect ratio had exactly the same effect. Hence, it is probably the effect of flexibility that has caused N_1 to vary with $\dot{\gamma}^n$ where n is less than unity and may vary with the shear rate. The value of K obtained in the present work (average value of 0.25) is in the same range of those reported in the literature.

We could not apply or generalize the model of Carter (1967) for the fiber suspensions in the Boger fluid. The normal stress difference of the Boger fluid is a quadratic function of shear rate and by adding fibers it remains quadratic with respect to the shear rate. Moreover, the dependence of the normal stress difference with fiber content is not linear for the suspensions in the Boger fluid.

We attempted to measure the storage modulus of the fiber suspensions but, as observed by Kim and Song (1997), the linear viscoelastic properties of fiber suspensions depend strongly on fiber orientation and fiber-fiber interaction (contacts). That is why no good reproducibility could be obtained for small amplitude oscillatory shear flow. From a review of the available literature, the predicted and observed storage modulus of dilute and semi-dilute fiber suspension do not show a significant difference from the storage modulus of the matrix, indicating that fibers do not cause the suspension to become more elastic. Hence, our finite normal stress differences measured for suspensions in the Newtonian fluid (PB) are not the reflect of elastic properties but caused by fiber-fiber interactions.

5.3.2. Stress relaxation functions

Stress relaxation experiments after the cessation of steady-state flow were carried out for several initial shear rates for the fiber suspensions in the polybutene and the Boger fluid. Figures 5.5a and 5.5b compare the reduced shear stress relaxation and the normal stress relaxation function, respectively, of the various composites for an initial shear rate $(\dot{\gamma}_0)$ of 10 s^{-1}. The results for the unfilled PB and B are also shown for comparison. Fig. 5.5a shows that the shear stress relaxation of both fluids is not significantly affected by the presence of fibers. Laun (1984) reported similar observations for SAN (polystyrene-acrylonitrile) unfilled and filled with 15 to 35 mass % glass fibers. Fig. 5.5b shows also that the transient behavior for the normal stress differences is also not significantly affected by the presence of fibers, although the steady-state values increase linearly with the fiber content, as shown in Fig. 5.3. These results indicate that the elasticity of the matrix is not affected by the presence of fibers.

5.3.3. Stress Growth functions

The stress growth behavior of the fiber suspensions in the polybutene and the Boger fluid was studied for various conditions and the results are presented in Figs. 5.6-5.11. The strain used in all the figures is calculated at the edge of the concentric disk, i.e. $\gamma = \theta R / H$ where θ is the angular displacement of the upper disk. The absolute value of the strain is used and the strain is taken as zero at the beginning of each test.

Fig. 5.6 reports stress growth data of the model suspension, PB20, for two values of the applied shear rate, 0.1 and 5 s^{-1}. In Fig. 5.6a, the first stress growth experiment in clockwise (CW) direction is followed by a second one in the same direction (CW) and then by a third one in the reverse direction (CCW) at 0.1 s^{-1}. The first stress growth experiment yields a typical large overshoot for the viscosity. Note that the matrix, PB, is essentially Newtonian, its stress growth is very rapid without overshoot as shown in Fig. 5.1b. Hence, the stress overshoot observed in Fig. 5.6a is due to the presence of the

fibers. However, as it was difficult to achieve an isotropic orientation for the fibers during the loading of the sample in the rheometer, the results of the first stress growth experiment could vary drastically from one sample to another, as shown the shaded area in the figure. The results of the following experiments were reproducible and the first stress growth experiment was used to pre-condition the sample. In the following, the discussion will be focused on results obtained for experiments following the first one. The first test was stopped and followed immediately by a second test in the same direction (CW). As expected, no overshoot is observed for this second test and the viscosity reaches rapidly a pseudo-plateau before getting eventually to a steady-state value. The first transition plateau is attributed to the crystalline structure of aligned fibers in the flow direction. The absence of the overshoot for the second test indicates that the first overshoot has been produced by fiber rotation (Laun 1984, Ausias *et al.* 1992). The second test was stopped and followed immediately by the reverse flow experiment in the counter clockwise (CCW) direction. For this third, CCW, consecutive stress growth experiment, we note clearly the first transition plateau at the same level as observed for the second CW stress growth experiment, and then a very large delayed overshoot, which we called "reversal overshoot", is observed for a deformation of about 20. This overshoot is attributed to tumbling of some of the fibers.

The results of Fig. 5.6b, obtained for a larger applied shear rate (5 s^{-1}), confirm the pattern for the effect of the flow reversal, but no transition plateau is observed for the second CW stress growth experiment. The results are reproducible as seen by the third and fourth experiments and by the second and fifth experiments. A reproducible overshoot is observed each time the flow is reversed. Note that a pseudo-plateau appears during the third and four experiments, i.e. each time the flow is reversed. The corresponding results for the normal stress difference are reported in Fig. 5.6c. For the first CW stress growth experiment, $N_1 - N_2$ reaches rapidly a plateau of value significantly different from zero. Then at a strain larger than 10, a large overshoot is observed and finally $N_1 - N_2$ decreases to a constant value that is identical to the first plateau. The second CW stress growth experiment yields the same behavior except for

the overshoot, which has disappeared as expected. For the third CCW stress growth experiment, N_1 - N_2 initially takes negative values, then increases and exhibits a small positive overshoot at strain of about 40 and finally reaches a steady-state value identical to that obtained in the CW direction. The initial behavior depicted by the normal stress difference is similar to that of liquid crystalline polymers (Marrucci and Maffettone 1989, 1990). Oriented fibers do form a crystalline structure responsible for the peculiar transient behavior.

Fig. 5.7 presents reduced stress growth results as a function of strain for fiber suspensions in PB. In all tests, the initial and subsequent applied shear rates were of the same value $|\dot{\gamma}_a/\dot{\gamma}_i| = 1$. Fig. 5.7a shows the reduced viscosity, η^+/η, of the subsequent experiments in the same direction as the previous one carried out at shear rates ranging from 0.1 to 10 s^{-1} for PB20. We observe a pseudo-plateau in the response of the suspension to short times, mainly visible for low imposed shear rates. The transition between the pseudo-plateau and the steady-state plateau occurs at a strain of about 0.1 independent of the shear rate. Increasing the shear rate reduces the difference between the pseudo-plateaus and the steady-state and no pseudo-plateau could not be observed for shear rate larger than 2 s^{-1}. Fig. 5.7b presents the reduced viscosity of the subsequent experiments in the opposite direction with respect to the previous one for PB20. We notice that the reversal peaks are located in the same range of strain and the reverse overshoot width is independent of the applied shear rate. However, the maximum in the reverse overshoot shifts to larger strain and, surprisingly, its magnitude decreases with increasing shear rate. Fig. 5.7c compares the reversal peaks of PB05, PB10 and PB20 for an applied shear rate of 10 s^{-1}. The magnitude of the reversal peaks increases considerably with fiber content of the suspensions. The viscosity reverse overshoot width, approximately 50 for PB20, is about independent of fiber content. The maximum of the reverse overshoot shifts to smaller strain when increasing the fiber content. We note also that the significant pseudo-plateau observed for PB20 almost vanishes for the PB05 suspension.

The behavior of the fiber suspensions can be explained in light of microscopic observations as discussed in Sepehr *et al.* (2002). During a transient simple shear of concentrated suspensions, fibers began to move and follow the flow due to hydrodynamic forces. In a semi-diluted suspension, fibers rotate with a short or longer period depending on their aspect ratio or the fiber concentration in the suspension. The short fibers (up to 50 μm) never stop rotating in semi-diluted neither in moderately concentrated suspensions. While in a concentrated suspension, due to the presence of neighbors and packing effect, the fibers remain oriented in the flow direction. The aligned fibers formed a crystalline structure of less resistance to flow. When we restarted a test immediately after, in the same or opposite direction, this lower resistance can explain the pseudo-plateau observed at the beginning of each experiment in both directions. Restarting the test in the same direction at low applied shear rate or shear stress, the viscosity for PB20 shows a transition from the pseudo-plateau to steady-state values at strain of 0.1. Restarting the test in the reverse direction, an aligned fiber structure formed during the previous experiment has to tilt over in the new flow direction to form its mirror image. That is why for PB20, following a pseudo-plateau, a reversal peak for the viscosity is observed at a strain of 20. After the reverse overshoot, the fibers orient in the flow direction corresponding to the steady-state value of the viscosity obtained in the initial experiment. In lower concentration fiber suspensions, as the formed fibers structure is less dense, the fibers can move more easily. That is why the first transition plateau disappeared for the semi-diluted suspension of PB05 (Fig. 5.7c).

Fig. 5.8a reports stress growth data of the model suspension, B20, for the applied shear rate of 1 s^{-1}. In this figure, the first CW stress growth experiment yields a typical large overshoot for the viscosity. Note that the matrix B is elastic with a constant viscosity in the range of 0.1 – 20 s^{-1} and the stress growth increased gradually compared to the Newtonian PB, but no overshoot was observed (Fig 5.1b). A large overshoot is observed for B20 at a deformation of around 5, then a small undershoot is observed at a larger strain. For the second CW experiment, no overshoot is observed as expected. For the second experiment in the same direction flow, the pseudo-plateau cannot be observed.

For the third CCW stress growth experiment, we see clearly the first transition plateau, and then a small reversal overshoot is observed for a deformation value of 30. Fig. 5.8b compares the reduced viscosity of the subsequent experiments in the opposite direction of the previous one for B20 ($|\dot{\gamma}_a/\dot{\gamma}_i| = 1$). The magnitude of the reversal overshoot is smaller than those observed for the fiber suspensions in PB; it decreases with increasing shear rate similarly to PB20, and the peak becomes too small to be detected at high shear rate. Also, we note that the reversal overshoot and its maximum shifts to larger strain with increasing shear rate; however its width is independent of the applied shear rate.

The reversal overshoot of fiber suspensions depends on the relaxation time of the matrix and, hence, on the delay between consecutive start-up experiments. The results of consecutive stress growth experiments carried out at 10 s^{-1} with and without time delay are illustrated in Fig. 5.9 for PB20 and in Fig. 5.10 for B20. The results for the first CW start-up experiment are also shown for reference in all these figures. Large shear stress and normal stress overshoots are observed for the first experiment. We chose to give enough time delay between consecutive experiments to detect the effect of stress relaxation on the fiber orientation. A time delay of 200 s was enough to ensure the maximum recovery of the PB. For the fiber suspensions in the Boger fluid, we chose a time delay of 1000 s between consecutive experiments, which was long enough without encountering problems due to the evaporation of the kerosene present in the Boger fluid and to the sedimentation of the fibers. Fig. 5.9a compares the viscosity data for the successive experiments in the same and in the opposite direction. The start-up experiments carried out immediately without any time delay confirm the results obtained in Fig. 5.6 for PB20. By giving a time delay of 200 s between the first and second experiment (2^{nd} CCW) in the reverse direction, a large overshoot at slightly larger deformation in comparison with the primary overshoot is observed. This is comparable to the results of Fig. 5.6 obtained without delay ($t_d \leq 0.1$ s). Keeping the same flow direction (3^{rd} CCW experiment), the stress growth viscosity exhibits a very small overshoot at about the same deformation as the primary overshoot. The pseudo-plateau due to the

crystalline structure disappears with the time delay between the experiments. Both the small overshoot and the disappearance of the transition plateau are due to some recovery and lost of fiber orientation for this suspension. For the following experiments without time delay, the results are identical to those presented before, i.e. no overshoot for the consecutive experiment in the same direction (4^{th} CCW) and a large overshot for the following reversed experiment (5^{th} CW).

The corresponding normal stress difference results for PB20 are reported in Fig. 5.9b. For the first CW experiment, the normal stress difference exhibits a large overshoot at a strain of about 12. For the second experiment carried out in the reversed direction after a delay of 200 s, the normal stress difference initially takes negative values, then increase to depict a small overshoot before reaching a steady-state value. This behavior is almost identical to that observed in absence of delay (Fig. 5.6c). For the same experiment carried out after a time delay of 200 s (3^{rd} CCW experiment), N_1 - N_2 shows a small undershoot followed by a small overshoot suggesting some recovery of the structure. For following experiment, restarted immediately in the same flow direction (4^{th} CCW experiment), N_1 - N_2 reaches immediately the steady-state value. Finally, when the experiment is restarted immediately in the opposite direction (5^{th} CW experiment), N_1 - N_2 behaves as shown for reversed flow in Fig. 5.6c.

The stress growth data are reported in Fig. 5.10 for B20. The first experiment shows similar results as reported in Fig. 5.8. For the second experiment in the opposite direction after a delay of 1000 s the stress growth is very similar to the initial behavior with a large overshoot compared to the results of the reversed flow without delay of Fig. 5.8. The consecutive start-up test carried out in the same direction flow with time delay of 1000 s (3^{rd} CCW experiment) shows again a large overshoot instead of reaching the steady-state value right away. As for the fiber suspensions in PB, the pseudo-plateau due to the crystalline structure disappears with time delay between the experiments. The 4^{th} experiment without delay in the same direction shows no transient behavior as expected. In the 5^{th} experiment without delay but in the opposite direction, we observe a slow

increase of the viscosity with a very small reverse overshoot as expected according to results show in Fig. 5.8b for larger applied shear rate.

The corresponding normal stress difference results of the above experiments with B20 are reported in Fig. 5.10b. The results of this figure confirm the pattern of consecutive experiments carried out in the same direction flow and the effect of the time delay. However, the magnitude of the overshoots for the second and following experiments is comparable to that of the first experiment in contrast with the results for PB20 presented in Fig. 5.9 that shows very small overshoots for the 2nd and following experiments. We note that the transient behavior is controlled by the properties of the elastic matrix with a normal stress difference values always positive. The overshoots, however, are still due to the presence of the fibers since the unfilled Boger fluid did not exhibit any overshoot (Fig. 5.1b). By reversing the flow direction, for the immediate consecutive test (5th CCW experiment), N_1 - N_2 restarts from the steady-state value, decreases to a minimum before increasing, depicting a very small overshoot and reaching the steady-state value. Here the time delay of the rheometer responses did not affect the results, because of the longer relaxation time of the suspension. For the same experiment with a time delay of 1000 s (2nd CCW), N_1 - N_2 restarts from zero increases gradually to show a large overshoot before reaching the steady-state plateau. This behavior was also observed for the lower fiber concentrations in the Boger fluid, although at larger shear rate, the reverse overshoot amplitude was too small to be detected.

After the cessation of steady shear flow, the chains of the polymeric matrix recover during stress relaxation. Those of the Boger fluid recover rapidly. The polybutene used in this work is not totally inelastic and its chains can partially recover during stress relaxation. The non-Brownian fibers are affected by the recovery of the polymeric chains of the matrix and loose partly or totally their orientation depending on the elasticity of the matrix. The crystalline structure is totally or partly destroyed during stress relaxation. This is why the transient behavior of the suspensions in the Boger fluid in consecutive

experiments with a long time delay is comparable to the behavior observed in the first experiment.

Fig. 5.11 compares three consecutive stress growth experiments carried out at an applied shear rate of 1 s^{-1} for PB20 and B20. A stress growth experiment in CW direction was immediately followed by two consecutive CW and CCW ones. The open symbols in this figure correspond to the results of B20 and the filled symbols to those of PB20. We noticed the difference between the responses of the elastic and polybutene matrices. The stress growth for the polybutene-based suspension is very rapid compared to the gradual stress growth for the elastic based suspension. A large overshoot for B20 at a strain of 5 is compared with a smaller overshoot for PB20 located at a strain of 10. We can also note a large undershoot of the viscosity for B20 after the overshoot and before the steady-state plateau, which is non-existent for PB20. For both second CW experiments, the viscosity reaches the steady-state value without any overshoot. A pseudo-plateau and a transition at a strain of 0.1 are apparent for PB20. The pseudo-plateau cannot be detected for B20 in the second CW flow but it is present in the third CCW flow as seen in Fig 5.8a. The level of this transition plateau before the reversal overshoot of the viscosity is of the same magnitude for both suspensions. However, this reversal peak is larger for PB20 than B20. The energy per unit volume, E, required for tumbling the fibers in the opposite direction is given by:

$$E = \int \sigma d\gamma = \int \eta \dot{\gamma} d\gamma \tag{5.10}$$

where σ is the shear stress. For stress growth experiment, the energy can be easily calculated from the area under the overshoot, $S = \int \eta d\gamma$. The calculated values of E, are reported in Fig. 5.12. The figure shows that the energy for tumbling the fibers increases linearly with the applied shear rate for PB05, PB10 and PB20. We note that the energy required for tumbling increases, as expected, with fiber content. For B20 the energy is not a linear function of the shear rate, but considerably less energy is required to tumble the

fibers or considerably less fibers are tilted over in the case of the elastic matrix. The reverse overshoot magnitudes for the lower fiber content suspensions in the Boger fluid were too small to be measurable.

5.4. Conclusion

The rheological properties of glass short fiber suspensions have been studied under transient shear flow using a parallel plate geometry. A polybutene as a Newtonian matrix and a Boger fluid as an elastic matrix were used for this study. The absence of wall effects has been verified.

The steady-shear viscosity for fiber suspensions in the Newtonian and the Boger fluids was shown to increase with fiber content, but the increase in the Newtonian matrix was light and no shear-thinning effects could be detected. The Lipscomb (1987) equation combined with the Folgar and Tucker (1984) model could be used to predict the steady-shear viscosity and normal stress difference of the fiber suspensions in the Newtonian matrix. However, the viscosity of the fiber suspensions in the Boger fluid increased markedly with fiber content and the suspensions were found to be shear-thinning, suggesting stronger fiber-fiber interactions in the Boger fluid.

It has been found that the steady-state normal stress differences are approximately linear with shear rate and fiber volume fraction for suspensions in the polybutene. For fiber suspensions in the Boger fluid, the normal stress difference was found to be a quadratic function of the shear rate, as observed for the unfilled Boger fluid. No influence of fibers could be detected on the stress relaxation behavior of the suspensions in both fluids, indicating that the presence of fibers did not affect the elasticity of the matrix.

Stress growth experiments were carried out in the forward and reverse directions and viscosity and normal stress overshoots have been observed and attributed to fiber orientation under flow. A viscosity overshoot was observed each time the flow direction was reversed, and this was explained by fiber tumbling even if most of the fibers were

aligned in the flow direction prior to the flow reversal. Large normal stress overshoots were also observed at a deformation slightly larger than that for the viscosity overshoot. However, when the flow was reversed, the normal stress difference took initially minimum value before depicting a positive overshoot and decreasing to a steady-state value. Also in the case of flow reversal for all concentrated suspensions, we detected a pseudo-plateau for the viscosity lower than the steady-state value. For successive experiments in the same direction, this pseudo-plateau could be detected only for the polybutene-based concentrated suspensions at low shear rates. This was attributed to the presence of a fiber-oriented (crystalline) structure with less resistance to flow.

When long time delays were considered between consecutive stress growth experiments for the elastic based suspensions, the reversal overshoot disappeared and the behavior became very similar to that observed for the first stress growth experiment. This was attributed to recovery of the polymeric chains in the Boger resulting in the lost of fiber orientation. The energy required to tumble the fibers could be calculated by using the area under the reversal overshoot. It was found that considerably less energy was required in the case of the suspensions in the Boger fluid.

Acknowledgements

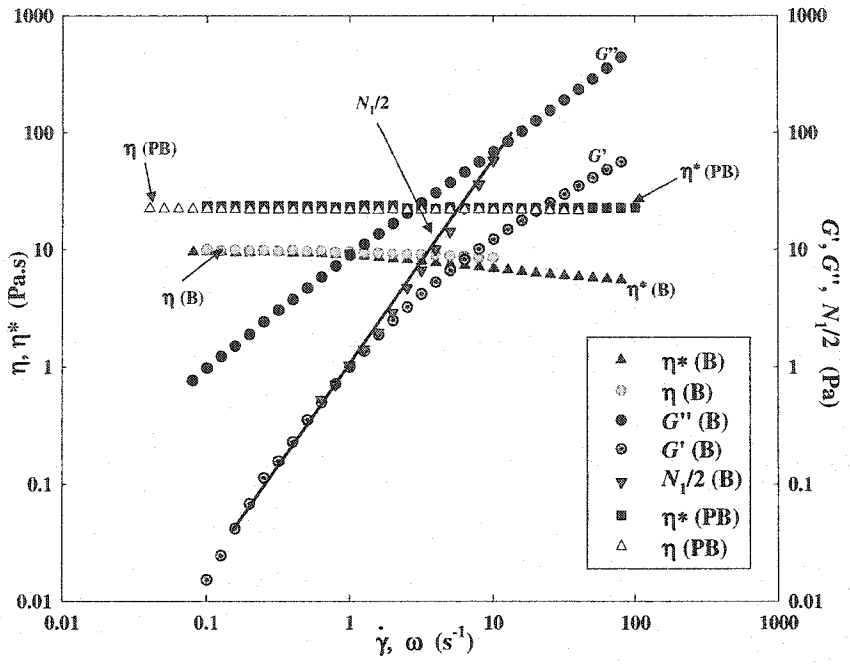
This work was supported by the France-Quebec collaboration program and funded by NSERC (Natural Science and Engineering Research council of Canada).

Table 5.1. The properties of the suspensions in polybutene and Boger fluid.

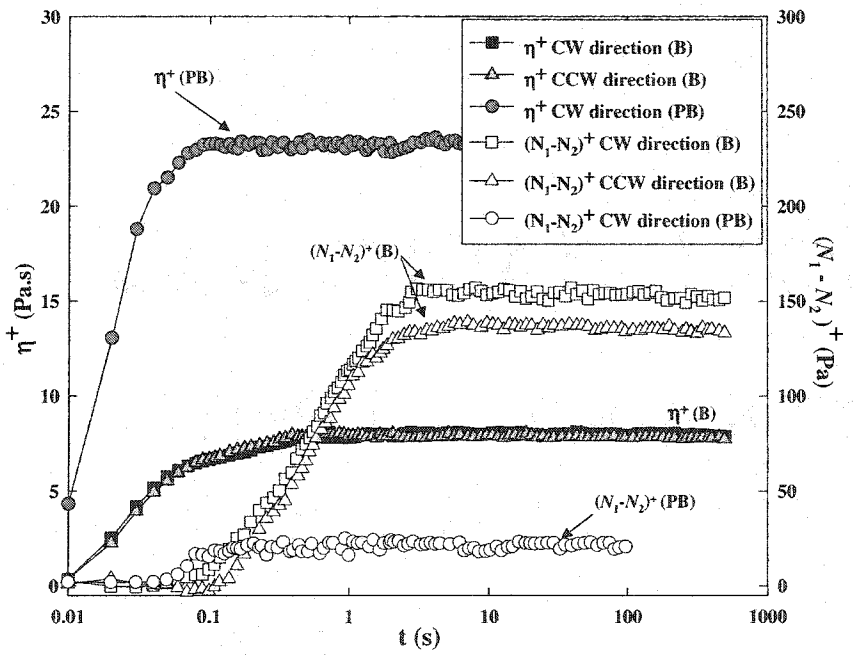
	PB based suspensions			B based suspensions		
	PB05	PB10	PB20	B05	B10	B20
Fiber aspect ratio, r		20			20	
Fiber density, g/mL		2.5			2.5	
Polymer melt density, g/mL		0.89			0.98	
Fiber weight fraction	4.3	8.70	17.6	3.92	7.93	16.2
Fiber volume fraction ϕ	1.58	3.27	7.06	1.58	3.27	7.06

Table 5.2. Steady state normal stress difference of the Boger fluid, B, for various shear rates in parallel-plate and cone-and-plate geometries.

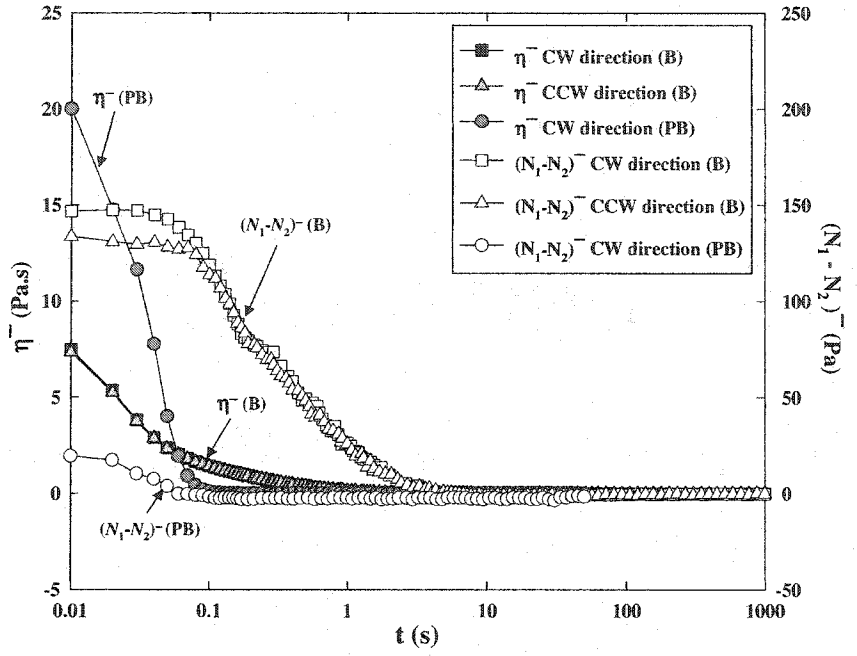
Shear rate (s^{-1})	$N_1 - N_2$ (Pa) [Parallel plates]	N_1 (Pa) [Cone and plate]	N_2 (Pa) Calculated	N_2/N_1	λ_R (s)
1.00	2.1	1.7	-0.4	-0.10	0.089
1.26	2.8	2.3	-0.5	-0.10	0.079
1.58	4.0	3.2	-0.8	-0.14	0.068
2.00	5.8	4.6	-1.2	-0.14	0.063
2.51	9.4	7.4	-2.0	-0.17	0.064
3.16	13.3	10.5	-2.8	-0.15	0.058
3.98	20.2	15.0	-5.2	-0.23	0.053
5.01	28.6	21.7	-6.9	-0.20	0.049
6.31	45.2	35.2	-10.0	-0.17	0.050
7.94	22.2	56.2	-16.0	-0.17	0.051
10.00	115.2	91.3	-23.9	-0.14	0.054


η (PB)
$N_1/2$
G''
G'
η* (PB)
η (B)
η* (B)
η* (B)
η (B)
G'' (B)
G' (B)
$N_1/2$ (B)
η* (PB)
η (PB)
η, η* (Pa.s)
G', G'', $N_1/2$ (Pa)
γ̇, ω (s^{-1})

(a)

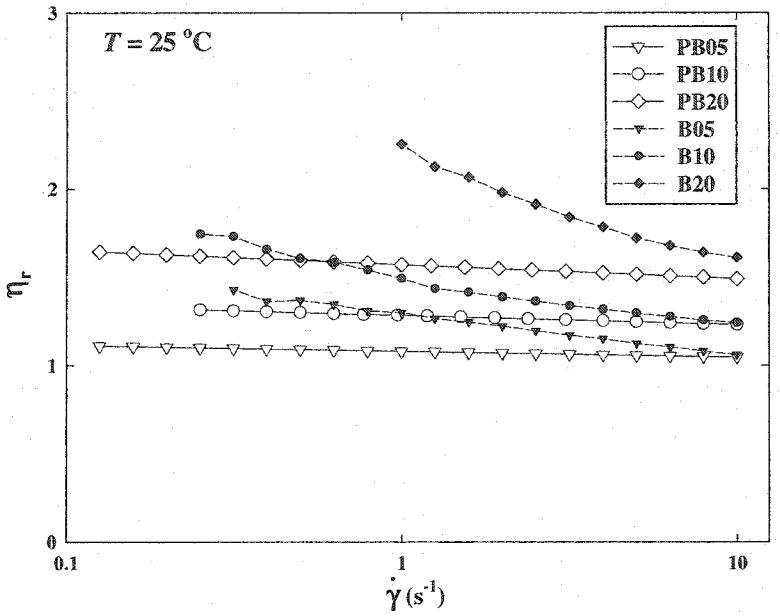

η+ CW direction (B)
η+ CCW direction (B)
η+ CW direction (PB)
$(N_1-N_2)^+$ CW direction (B)
$(N_1-N_2)^+$ CCW direction (B)
$(N_1-N_2)^+$ CW direction (PB)
η+ (PB)
$(N_1-N_2)^+$ (B)
η+ (B)
$(N_1-N_2)^+$ (PB)
η+ (Pa.s)
$(N_1-N_2)^+$ (Pa)
t (s)

(b)

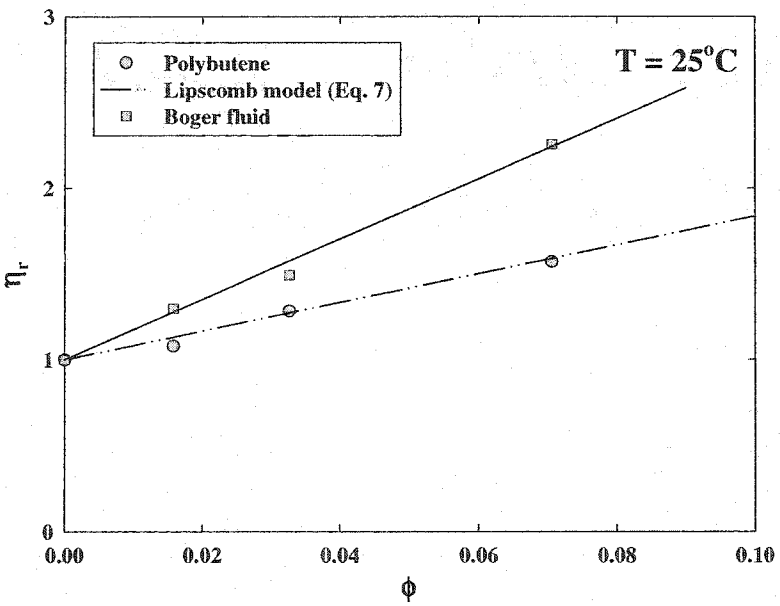


(c)

Figure 5.1. Rheological properties of the polybutene and the Boger fluid. (a) Comparison of the steady shear and dynamic behaviors; (b) Shear stress and normal stress growths in CW and CCW directions for an applied shear rate of 10 s^{-1}; (c) Shear stress and normal stress relaxations following steady shear flow with an initial shear rate of 10 s^{-1}.

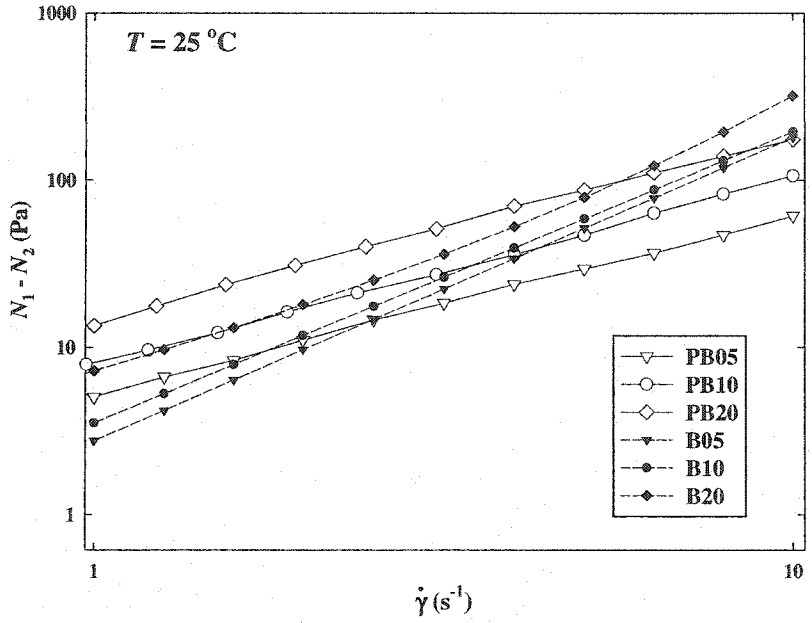


(a)

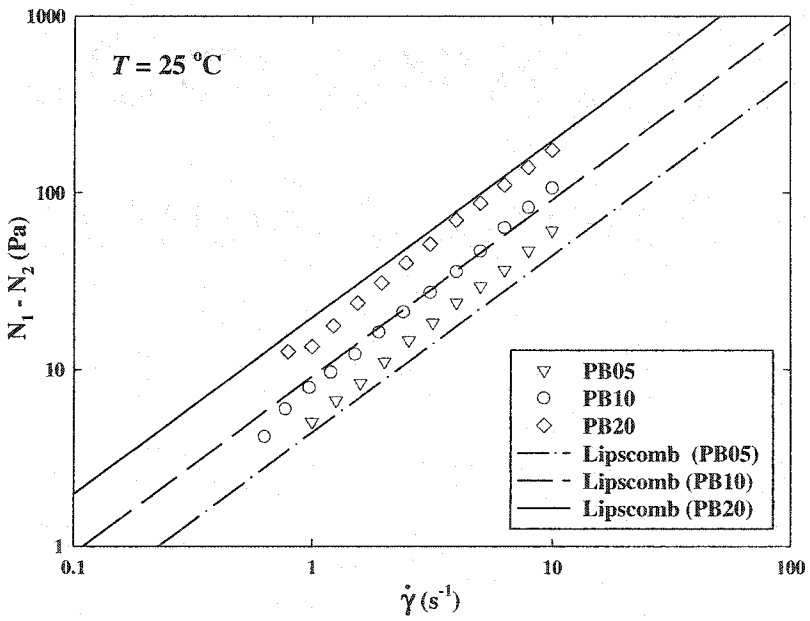


(b)

Figure 5.2. Reduced steady shear viscosity fiber suspensions in PB and B. (a) Reduced steady shear viscosity as a function of shear rate; (b) Reduced steady shear for viscosity measured at the shear rate of 1 s^{-1} as a function of fiber volume fraction. The results of the suspensions in PB can be predicted by the model of Lipscomb (1987), Eq. 5.7.



(a)



(b)

Figure 5.3. Normal stress differences as a function of shear rate. (a) Experimental data for the fiber suspensions in PB and B; (b) Predictions with the model of Lipscomb (1987), Eq. 5.8.

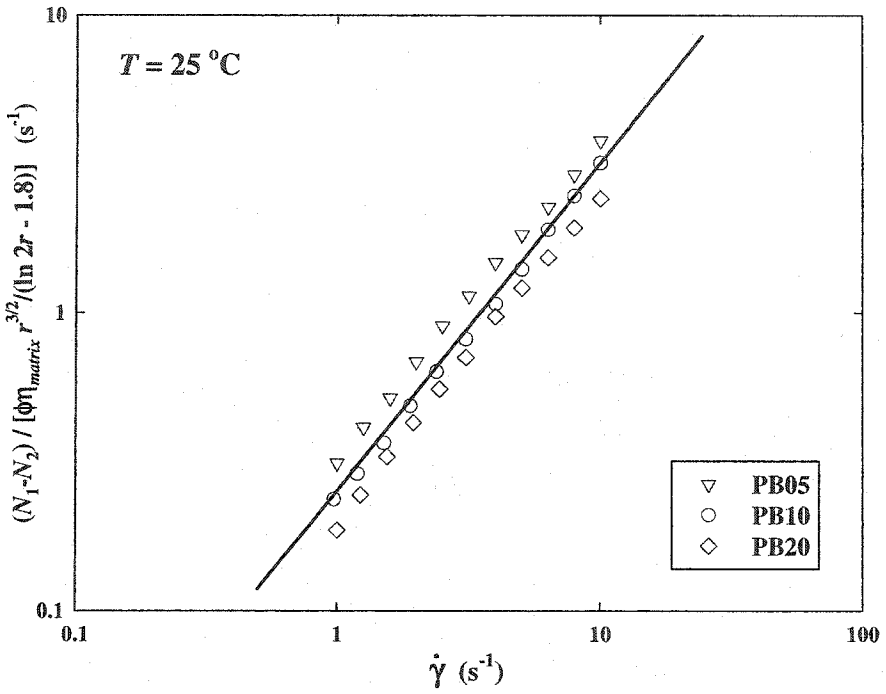
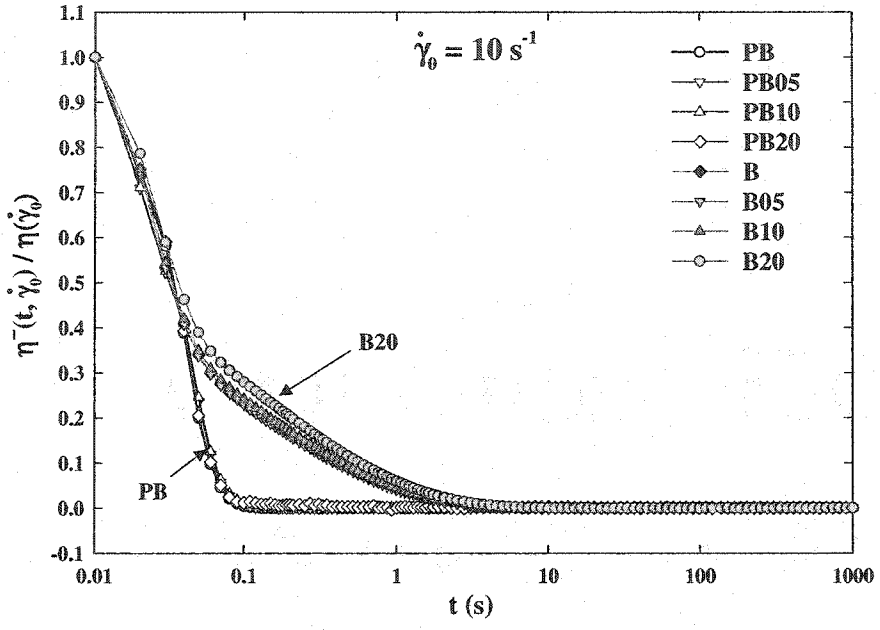
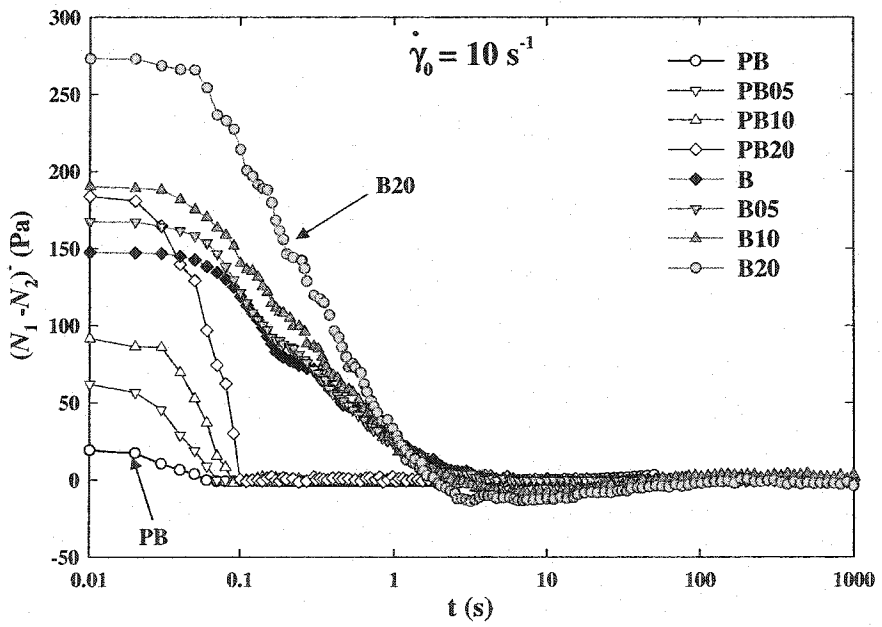


Figure 5.4. Normal stress differences scaled using the model of Carter (1967) as a function of shear rate (Eq. 5.9) for fiber suspensions in the Newtonian fluid (PB).

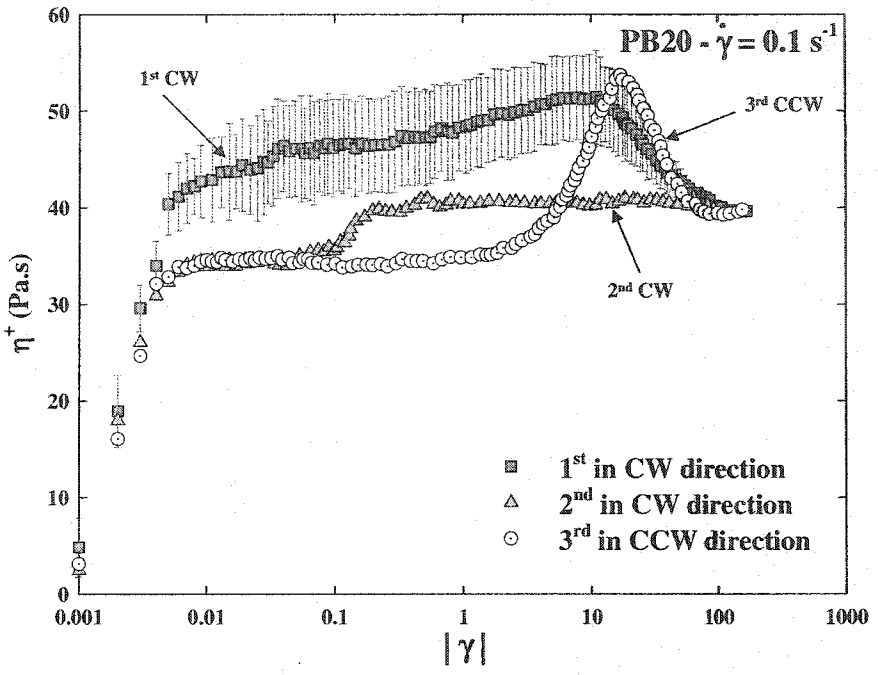


(a)

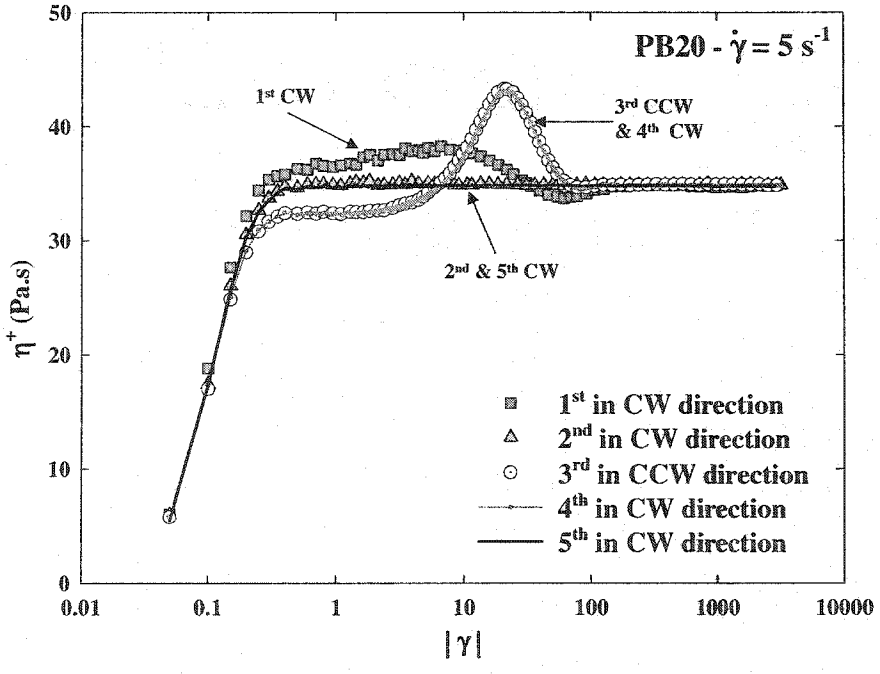


(b)

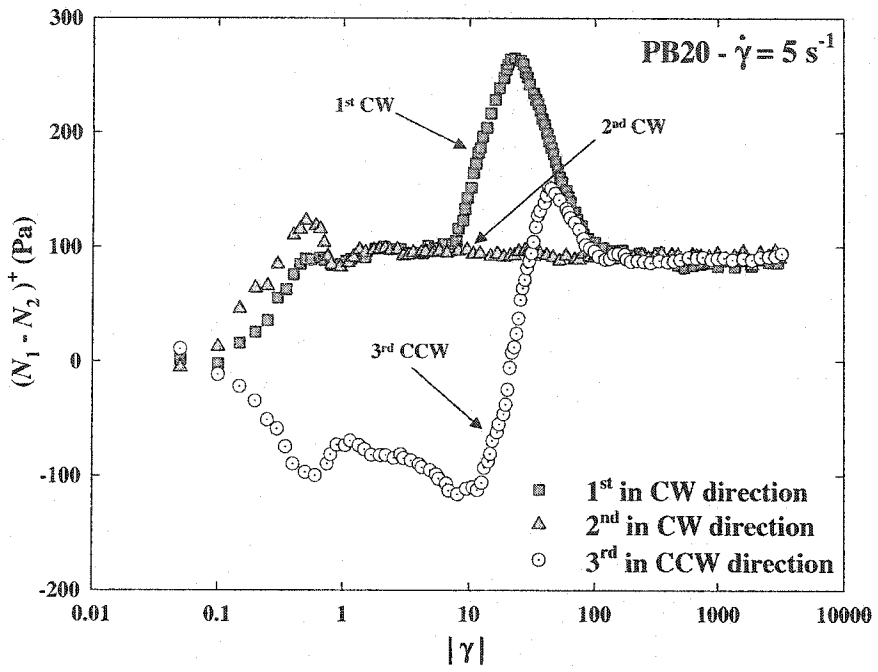
Figure 5.5. Stress relaxation data for suspensions in PB and B for various loadings of fibers and initial shear rate of 10 s^{-1}. (a) Reduced stress relaxation as a function of time; (b) Normal stress relaxation as a function of time.


PB20 - $\dot{\gamma} = 0.1\ s^{-1}$
1st CW
3rd CCW
2nd CW
1st in CW direction
2nd in CW direction
3rd in CCW direction
η^+ (Pa.s)
$|\gamma|$
0
10
20
30
40
50
60
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000

(a)

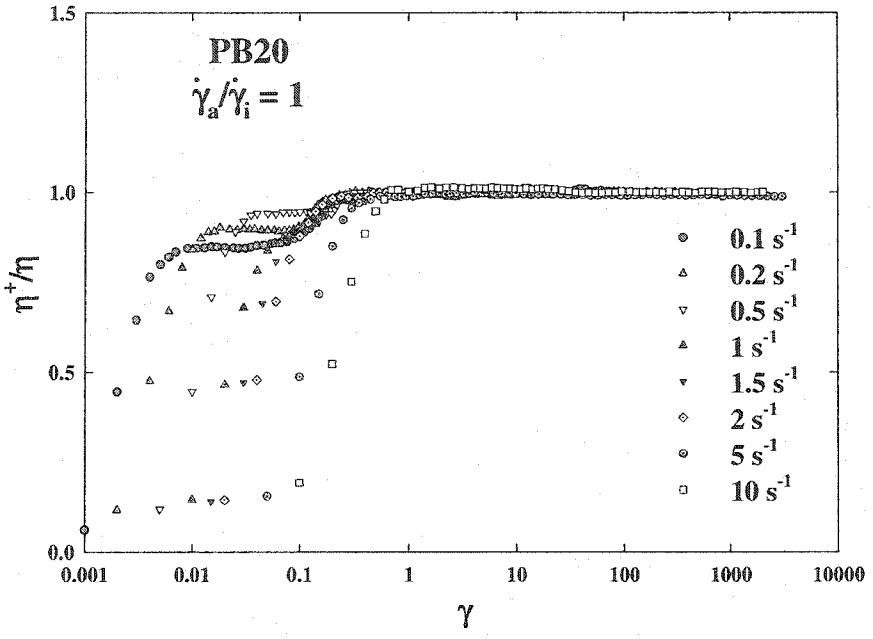

PB20 - $\dot{\gamma} = 5\ s^{-1}$
1st CW
3rd CCW
& 4th CW
2nd & 5th CW
1st in CW direction
2nd in CW direction
3rd in CCW direction
4th in CW direction
5th in CW direction
η^+ (Pa.s)
$|\gamma|$
0
10
20
30
40
50
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000

(b)

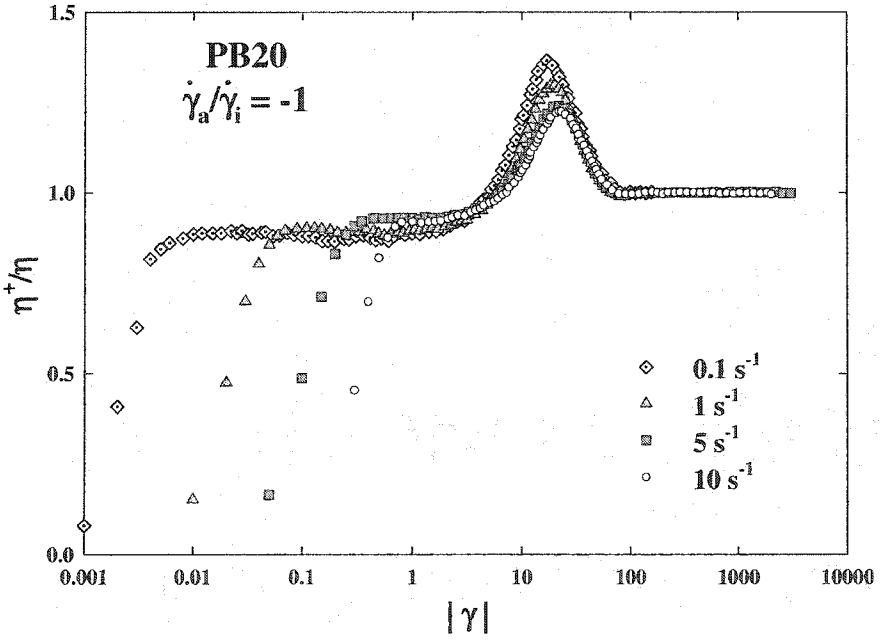


(c)

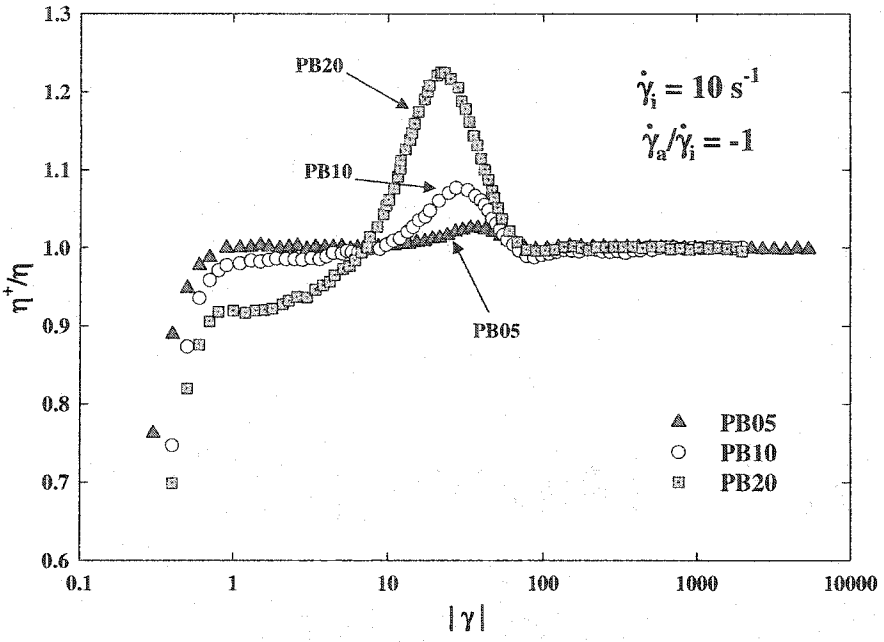
Figure 5.6. Stress growth behavior as a function of strain for consecutive growth experiments in CW and CCW directions for PB20. (a) Viscosity function for experiments carried out at 0.1 s^{-1}; (b) Viscosity function for experiments carried out at 5 s^{-1}; (c) Normal stress difference for experiments carried out at 5 s^{-1}.


PB20
$\dot{\gamma}_a/\dot{\gamma}_i = 1$
η^+/η
γ
0.1 s^{-1}
0.2 s^{-1}
0.5 s^{-1}
1 s^{-1}
1.5 s^{-1}
2 s^{-1}
5 s^{-1}
10 s^{-1}
0.0
0.5
1.0
1.5
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000

(a)

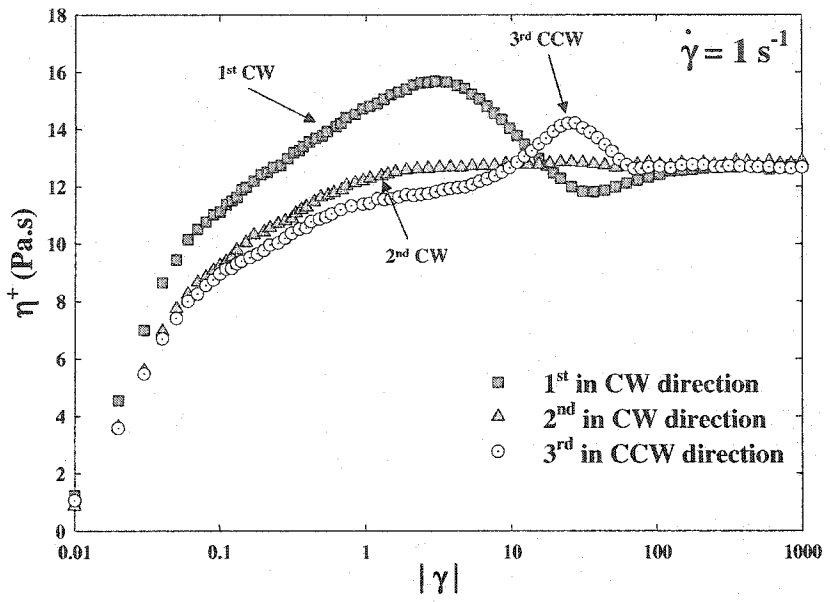

PB20
$\dot{\gamma}_a/\dot{\gamma}_i = -1$
η^+/η
$|\gamma|$
0.1 s^{-1}
1 s^{-1}
5 s^{-1}
10 s^{-1}
0.0
0.5
1.0
1.5
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000

(b)

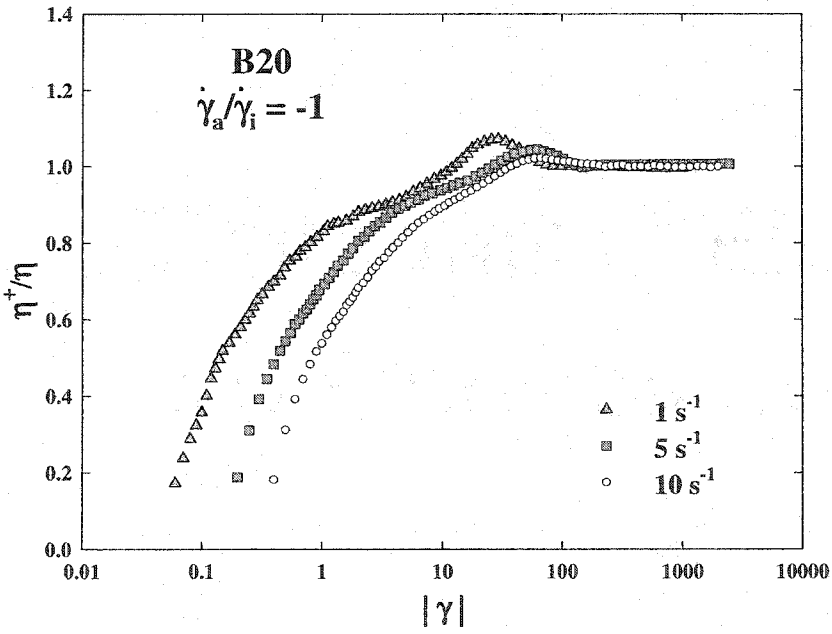


(c)

Figure 5.7. Normalized stress growth results as a function of strain for fiber suspensions in the polybutene matrix. (a) Reduced viscosity for subsequent experiments in the same direction as the previous one carried out at shear rate of 0.1 to 10 s^{-1} for PB20; (b) Reduced viscosity for subsequent experiments in the opposite direction with respect to the previous one carried out at shear rate of 0.1 to 10 s^{-1} for PB20; (c) Reduced viscosity for subsequent experiments in the opposite direction with respect to the previous one for PB05, PB10 and PB20 for an applied shear rate of 10 s^{-1}.

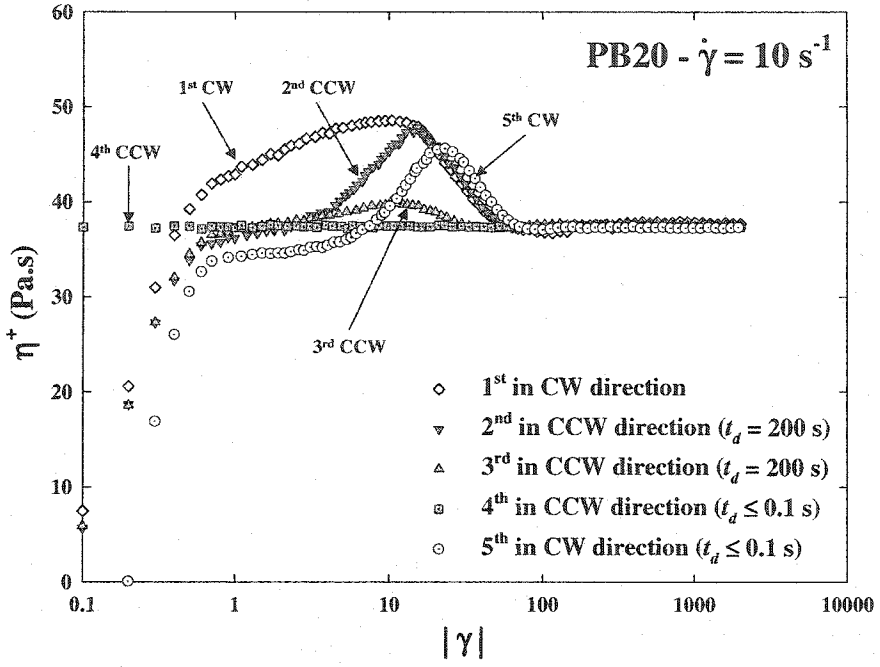


(a)

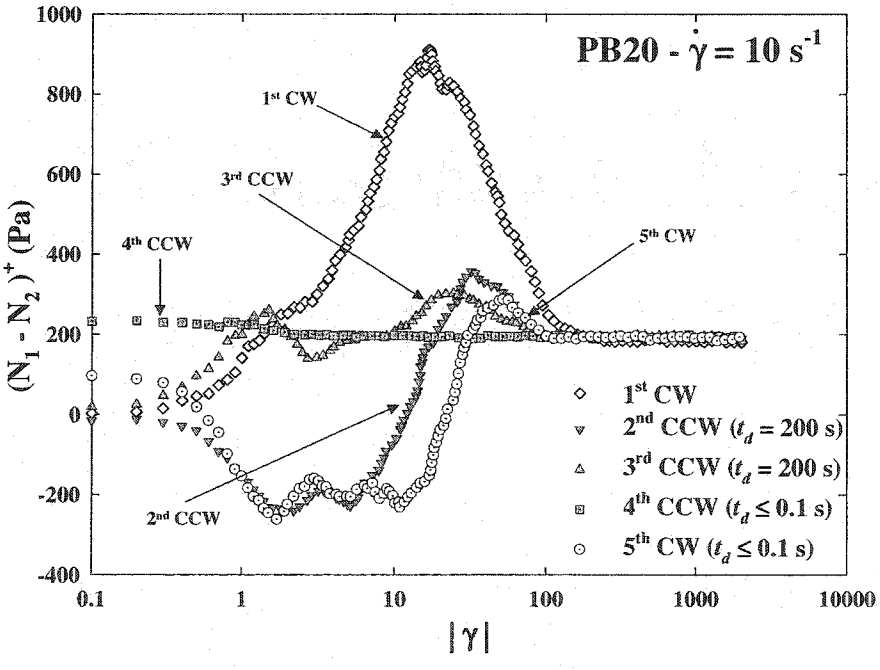


(b)

Figure 5.8. Stress growth behavior as a function of strain for B20. (a) Viscosity function for three consecutive experiments in CW and CCW directions carried out at 1 s^{-1}; (b) Reduced viscosity for subsequent experiments in the opposite direction with respect to the previous one carried out at shear rate of 1 to 10 s^{-1}.

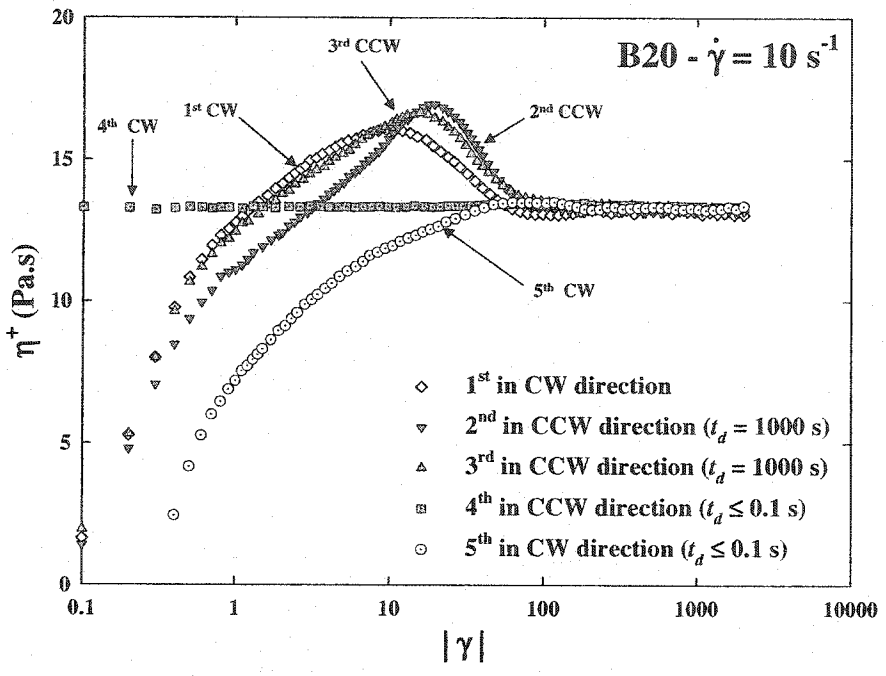


(a)

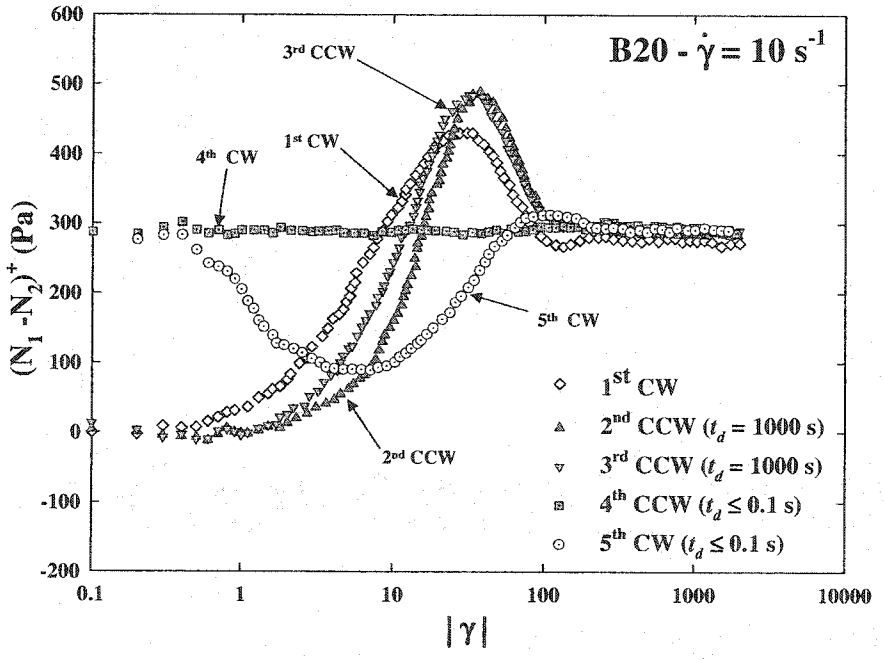


(b)

Figure 5.9. Stress growth behavior for a series of consecutive experiments carried out at 10 s^{-1} for PB20 with and without time delay between the experiments. (a) Viscosity function versus strain; (b) Normal stress difference as a function of strain.



(a)



(b)

Figure 5.10. Stress growth behavior of series of consecutive experiments carried out at 10 s^{-1} for B20 with and without time delay between the experiments. (a) Viscosity function versus strain; (b) Normal stress difference as a function of strain.

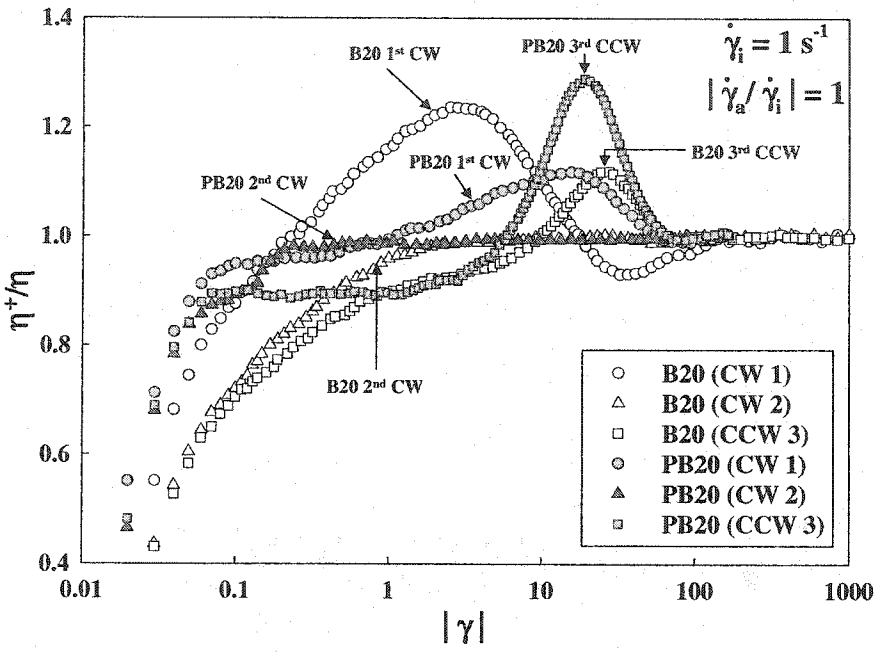


Figure 5.11. Normalized viscosity as a function of strain for three consecutive stress growth experiments carried out at an applied shear rate of 1 s^{-1} for PB20 and B20 in the CW and CCW directions.

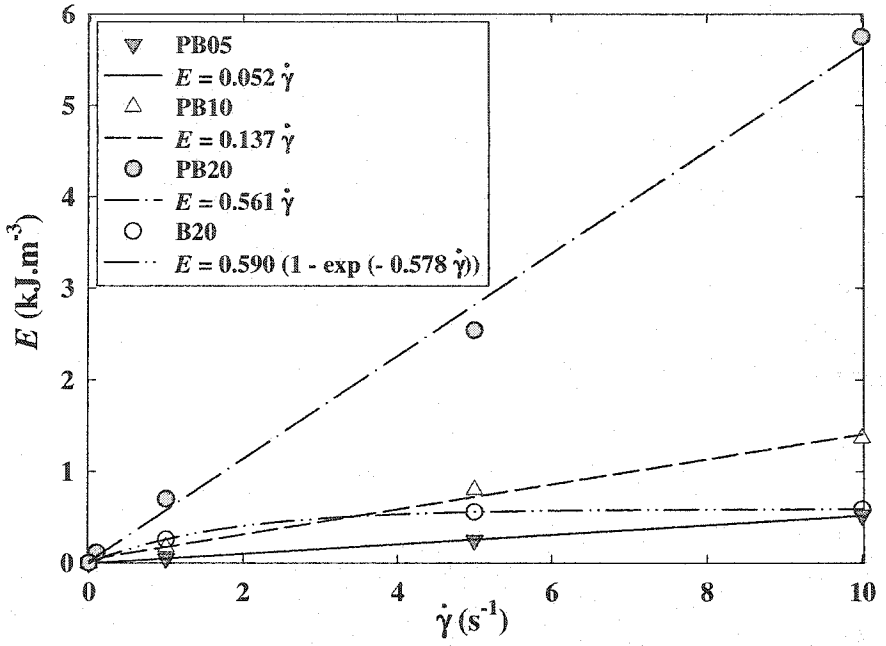


Figure 5.12. Energy required to tumble some oriented fibers in the opposite direction as a function of shear rate, for immediate consecutive tests carried out at different strain rates, for PB05, PB10, PB20 and B20.

CHAPITRE VI - COMPARISON OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FIBER SUSPENSIONS WITH MODEL PREDICTIONS*

Le but de ce dernier article est de comparer les prédictions de deux familles de modèles, le modèle de Folgar et Tucker et le modèle généralisé de Jeffery développé par Grmela *et al.* (2003) pour décrire le comportement des suspensions de fibres dans un milieu newtonien. Ces modèles ont été combinés à l'équation constitutive de Lispcomb pour définir les propriétés rhéologiques des suspensions. Ces modèles ont alors été modifiés afin de mieux prédire le comportement rhéologique des suspensions de fibres courtes dans une matrice de polybutène newtonien.

---

* Cet article a été soumis au: Journal of Polymer Engineering

COMPARISON OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF FIBER SUSPENSIONS WITH MODEL PREDICTIONS

M. Sepehr [1], P.J. Carreau [1], M. Grmela [1], G. Ausias [2], P.G. Lafleur [1]

(1)CRASP, Chemical Engineering Department, Ecole Polytechnique, PO Box 6079, Stn Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

(2)LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de S^t Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

Abstract

The rheological behavior of fiber suspensions in a Newtonian fluid is compared with the simulation results of two families of models. The well-known Folgar-Tucker model for fiber motion, combined with the Lipscomb constitutive equation, was used and compared to an extended Jeffery model developed by Grmela *et al.* (2003). The extended Jeffery model predicts too much shear-thinning and constant normal stress differences. Hence, the stress tensor equation of the extended Jeffery model was replaced by the Lipscomb equation. The steady-state viscosity and normal stress difference of fiber suspensions in a Newtonian polybutene are well predicted by both Folgar-Tucker-Lipscomb and the extended Jeffery-Lipscomb models. The transient behavior and viscosity and normal stress overshoots observed during stress growth experiments are fairly well described by both models, mainly when using a slip parameter and λ larger than 1 in the Folgar-Tucker-Lipscomb model. The extended Jeffery has more potential to describe properly the behavior of concentrated fiber suspensions, but this is achieved by using a large number of parameters.

6.1. Introduction

Short-fiber-filled thermoplastics represent a class of materials of growing industrial importance. This is partially because conventional equipments (extruders and injection molding machines) can be used to process them. Properties of such short-fiber composites are found, however, to depend strongly on the rheological properties of the filled polymer, and on the orientation of fibers during processing that is controlled by the processing conditions. So in the design of products made of the short-fiber composites, one must anticipate the influence of the processing-induced fiber orientation on the properties of final products (Tucker and Advani 1994). Models relating the flow properties, fiber orientation, and properties of the final product are thus needed.

The pioneering work done by Jeffery (1922) describes the motion of an ellipsoid in a Newtonian fluid. This investigation has been then followed by Goettler *et al.* (1979, 1981), Givler *et al.* (1983). Lipscomb *et al.* (1988) showed that the streamlines are affected by the presence of the fibers even at fiber concentration less than 0.1 volume percent. Several authors suggested also other approaches. Among them, Batchelor (1970) and Cox and Brenner (1971) obtained evolution equations for dilute suspensions of rigid ellipsoids by using volume averages of Jeffery's results. The extension due to Hinch and Leal (1972, 1973) took into account the Brownian motion. The corresponding expressions for the extra stress tensor have been derived by Evans (1975) and later by Dinh and Armstrong (1984). Gibson and Toll (1999) have extended the formulas to the case when the fibers are suspended in a non-Newtonian matrix.

In another approach the Jeffery equation is modified by adding a diffusive term. For non-dilute suspensions, interactions between fibers modify their motions and Folgar and Tucker (1984) added a diffusive term, which was a function of the strain rate. Many other authors followed the Folgar and Tucker approach and defined various interaction coefficients depending on the concentration regime and the nature of interactions (Ranganathan and Advani 1991, Bay 1991, Phan-Thien *et al.* 2002). Kamal and Mutel

(1989) used the same model as Folgar and Tucker (1984) but with a constant value for the diffusivity. If the diffusive term is taken as proportional to the strain rate, then the fiber orientation changes only when the suspension is ongoing deformation (Folgar and Tucker 1984). If this diffusivity is constant the orientation is changing all the time, tending towards randomness when there is no deformation. Also, in the Folgar and Tucker model the degree of alignment under steady state is independent of the strain rate, whereas in the Kamal and Mutel form the steady state orientation is a strong function of the strain rate.

Instead of starting with the microscopic analysis of Jeffery (1922), Grmela *et al.* (2003) begin their analysis of fiber suspension by identifying a general framework for the governing equations (Grmela 1984, 1986, Beris et Edwards 1994, Grmela and Oettinger 1997, Oettinger and Grmela 1997). The framework guarantees that solutions to the governing equations proposed to describe experimental observations are compatible with thermodynamics in the absence of external forces. The governing equations of the rheological model of fiber suspensions are then obtained by filling the framework with physical insights acquired in the microscopic analysis and in the experimental observations. In the present work, we concentrate on the comparison of model predictions with experimental data obtained for short glass fiber suspensions in a Newtonian fluid (Sepehr *et al.* 2003b). We will restrict to the recent models developed by Grmela *et al.* (2003) and the Folgar-Tucker-Lispcomb model that has been shown to be quite effective in predicting the complex transient behavior of filled polypropylene (Sepehr *et al.* 2003a).

6.2. Models

A fiber can be described by a vector $\mathbf{p}$, a unit vector in the direction of the longer axis of the fiber and the average state of fibers by $\psi(\mathbf{p}, t)$, the fiber orientation distribution function. The moments of the distribution functions give the orientation tensors defined as (Advani and Tucker 1987):

$$a_{ij}(t) = \oint p_i p_j \psi(\mathbf{p},t) d\mathbf{p} \tag{6.1}$$

$$a_{ijkl}(t) = \oint p_i p_j p_k p_l \psi(\mathbf{p},t) d\mathbf{p} \tag{6.2}$$

where a_{ij} is a symmetric orientation tensor with trace equal to one. The fourth-order orientation tensor, a_{ijkl}, does not serve in fact as an independent state variable. A closure relation expressing it in terms of the second-order moment $\mathbf{a_2}$ is needed.

The well-known Folgar and Tucker model (1984) can be written as:

$$\dot{a}_{ij} = \frac{Da_{ij}}{Dt} = -\frac{1}{2}\left(\Omega_{ik}a_{kj} - a_{ik}\Omega_{kj}\right) + \frac{1}{2}\lambda\left(\dot{\gamma}_{ik}a_{kj} + a_{ik}\dot{\gamma}_{kj} - 2\dot{\gamma}_{kl}a_{ijkl}\right) + 2C_I\dot{\gamma}(\delta_{ij} - 3a_{ij}) \tag{6.3}$$

where $\dot{\gamma}$ and $\mathbf{\Omega}$ are respectively the rate of strain and the vorticity tensor defined by $\dot{\gamma} = \kappa^t + \kappa$ and $\mathbf{\Omega} = \kappa^t - \kappa$ where κ^t is the velocity gradient tensor. $\dot{\gamma}$ is the scalar magnitude of the strain rate, i.e. the second invariant of the rate-of-strain tensor, $\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}\dot{\gamma}_{lm}\dot{\gamma}_{lm}}$; C_I is a phenomenological coefficient. For large ellipsoid aspect ratios, $\lambda = (r^2-1)/(r^2+1)$ tends toward 1.

For the constitutive equation, we choose to use the Lipscomb equation (1987). Following Jeffery (1922), Hand (1961) and Giesekus (1962), Lipscomb *et al.* (1988) have proposed a constitutive equation for dilute particles suspensions, which can be written for ellipsoids with large aspect ratios, as:

$$\sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + \eta_m\dot{\gamma}_{ij} + \eta_m\phi\left(\mu_1\dot{\gamma}_{ij} + \mu_2\dot{\gamma}_{kl}a_{ijkl}\right) \tag{6.4}$$

where μ_1 and μ_2 are rheological coefficients, η_m is the viscosity of the matrix and ϕ is the volume fraction of fibers. The last term of Eq. (6.4) describes the coupling between the hydrodynamic forces and the fiber orientation; hence we call μ_2 the coupling coefficient.

Following Lipscomb *et al.* (1988) we use for large aspect ratios $\mu_1 = 2$ and we find μ_2 empirically. The simulation results of the Folgar-Tucker and Lipscomb (FTL) model can qualitatively describe the transient viscosity and normal stress differences of fibers suspensions. In our previous work (Sepehr *et al.* 2003a), we found that the model predictions are faster than the experimental transient results. This is, to our opinion, due to fiber-fiber interactions. Fibers are close to their neighbors and their rotational motion is slowed down compared to that of an isolated fiber predicted by the Jeffery equation. Tucker and Huynh (2001) have shown also that in injection molded parts there was a transition zone after the injection gate, which was larger in the experiments compared to that predicted by a finite element method simulation using the same model. In the experiments the fiber rotation in the transition zone appeared to be slower than predicted by the Jeffery or the Folgar-Tucker model (1984).

In order to slowdown the fiber motion, two methods are used in this paper. First, we used the empirically modification done to Folgar and Tucker model (1984) by Sepehr *et al.* (2003a) who introduced a slip deformation defined for simple shear by:

$$\gamma_s = \alpha \dot{\gamma} t \tag{6.5}$$

where α is a slip coefficient. Its value should be between 0 and 1. Physically it represents a direct effect of fiber-fiber interactions such as solid contact. In a second method, extended Jeffery models were developed by Grmela *et al.* (2003) with the main objective of slowing down the fiber motion with respect to the Jeffery equation.

The models introduced in Grmela *et al.* (2003) are formulated first on the level of a kinetic theory. States of fibers are characterized by $(\psi(\mathbf{p}, t), \mathbf{M}(\mathbf{p}, t))$, where $\mathbf{M}(\mathbf{p}, t)$ is the average angular momentum of the fibers. The new physics expressed in the models is the effective inertia (that arises due to the collective nature of the behavior of the fibers) and the fiber-fiber interactions. We call the models extended Jeffery models since they reduce to the classical Jeffery model if the relaxation time of the angular momentum is

very small (i.e. the effective inertia is neglected), the fiber-fiber interactions are neglected, and also the dissipative processes taking place in the suspensions are neglected. In order to simplify the work involved in calculating predictions of the models, Grmela *et al.* (2003) introduced also reduced models in which only several moments of the distribution functions serve as state variables. The moments that have been chosen for this purpose are the second and fourth order orientation tensors, a_{ij} and a_{ijkl}, and:

$$b_{ijk}(t) = \int d\mathbf{p} p_i p_j M_k(\mathbf{p},t) \tag{6.6}$$

where the tensor $\mathbf{b}$ is symmetric with respect to the first two indices. Note that the third-order tensor b_{ijk} that is related closely to the average angular momentum, does serve as an independent state variable.

The governing equations of the extended Jeffery model (on the level on which the tensors $\mathbf{a_2}$ and $\mathbf{b}$ serve as state variables) are:

$$\frac{da_{ij}}{dt} = -\frac{1}{2}a_{jk}\Omega_{ik} - \frac{1}{2}a_{ik}\Omega_{jk} - \varepsilon_{inl}I^{-1}_{lm}b_{jnm} - \varepsilon_{jnl}I^{-1}_{lm}b_{inm} - \hat{\Lambda}^{(a)}_{ik}\left[\frac{\partial\Phi}{\partial a_{kj}} - \frac{1}{3}\mathrm{tr}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mathbf{a}_2}\right)\delta_{kj}\right] + \frac{1}{3}\mathrm{tr}\left[\hat{\Lambda}^{(a)}\frac{\partial\Phi}{\partial \mathbf{a}_2}\right]\delta_{ij} - \frac{1}{9}\mathrm{tr}(\hat{\Lambda}^{(a)})\,\mathrm{tr}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mathbf{a}_2}\right)\delta_{ij} \tag{6.7}$$

and

$$\frac{db_{ijk}}{dt} = -\frac{1}{2}b_{ijl}\Omega_{kl} - 2n\varepsilon_{klm}a_{ijln}\frac{\partial\Phi}{\partial a_{mn}} - \Lambda^{(b)}\dot{\gamma}[\frac{\partial\Phi}{\partial b_{ijk}} - \frac{1}{2}\lambda\varepsilon_{klm}a_{ijnl}\dot{\gamma}_{mn}] \tag{6.8}$$

We use the summation convention. The symbols arising in Eq. (6.7) and (6.8) have the following meaning: $\boldsymbol{\varepsilon}$ is the alternative unit tensor, $\mathbf{I}$ represents the effective inertia tensor and Φ is the free energy; n is the fiber density and λ is a function of the fiber aspect ratio as in the Jeffery equation; $\hat{\Lambda}^{(a)}$ is a mobility tensor that we choose to be

given by $\hat{\Lambda}_{ik}^{(a)} = \Lambda^{(a)} a_{ik} \dot{\gamma}$; $\Lambda^{(a)}$ and $\Lambda^{(b)}$ are phenomenological parameters characterizing the dissipation. The last three terms in Eq. (6.7) represent the contribution to the dissipation.

We choose a simplified expression for the free energy (the parameter K of Grmela *et al.*, 2003, is taken to be zero) and we obtain:

$$\Phi(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}) = \frac{1}{2} b_{ijk} I_{kl}^{-1} b_{ijl} - \frac{1}{2} k_B T \ln(\det \mathbf{a}_2) + \frac{3}{2} k_B T (tr\mathbf{a}_2 - 1) \tag{6.9}$$

The first term represents the kinetic (rotational) energy, the second term is the classical expression for the entropy of an ideal gas. The last term is added in order to guarantee the equilibrium (i.e. for $\mathbf{a}_2$ that is solution of $\partial\Phi/\partial\mathbf{a}_2 = 0$), and the tensor $\mathbf{a}_2$ is diagonal with 1/3 as its entries. By k_B we designate the Boltzmann constant and T denotes the temperature. The derivatives of the free energy entering the governing equations thus equal to:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} = I_{kl}^{-1} b_{ijl} \tag{6.10a}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_{ij}} = -\frac{1}{2} k_B T a_{ij}^{-1} + \frac{3}{2} k_B T \delta_{ij} \tag{6.10b}$$

By inserting (6.10b) into Eq. (6.7) we obtain for the dissipative term:

$$- C_a (a_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \dot{\gamma} \, \mathrm{tr}\, \mathbf{a}_2^{-1} \tag{6.11}$$

where $C_a = k_B T \Lambda^{(a)} / 6$. This is indeed a term that comparable with the dissipation term that Folgar and Tucker (1984) added to the right hand side of the projected Jeffery equation excepted for the $\mathrm{tr}\, \mathbf{a}_2^{-1}$ function of the dissipation term. Summing up, we have

shown that the dissipation terms that we have added to the right hand side of Eq. (6.7) guarantee that the free energy (without any restriction on its choice) does not grow during the time evolution and moreover, take a similar form of the dissipation term introduced by Folgar and Tucker (1984) provided the free energy is chosen to be the one given in (6.11).

The extra stress tensor (for $K = 0$) from Grmela *et al.* (2003) is given by:

$$\sigma_{ij}^{f} = \frac{1}{2} k_B T n \lambda (-\frac{1}{2} a_{lk}^{-1} a_{lijk} + 3a_{lijl} - \frac{1}{2} a_{lk}^{-1} a_{kijl} + a_{im}^{-1} a_{mljl} + -3a_{iljl} - \frac{1}{2} a_{lk}^{-1} a_{ljik} + 3a_{ljil} - \frac{1}{2} a_{lk}^{-1} a_{kjil} + a_{jm}^{-1} a_{mlil} - 3a_{jlil}) \tag{6.12}$$

The extra stress tensor is function of the second and the forth order orientation tensors and also a strong function of fiber density or in other word the volume fraction of fibers. The total extra-stress tensor is considered as:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^{m} + \boldsymbol{\sigma}^{f} \tag{6.13}$$

where $\boldsymbol{\sigma}$ is the sum of the contribution of the extra-stress tensor due to the fibers $\boldsymbol{\sigma}^{f}$ and to the matrix $\boldsymbol{\sigma}^{m}$. We assume the matrix to be Newtonian ($\boldsymbol{\sigma}^{m} = \eta_{m} \dot{\gamma}_{ij}$).

Many closure approximations have been proposed to evaluate the fourth-order orientation tensor, $\mathbf{a_4}$, in terms of lower order tensors. The linear closure approximation was first introduced by Hand (1962) and it can exactly represent the state of an isotropic orientation distribution. The quadratic closure approximation is formed by taking the dyadic product of the second order tensor with itself (Doi 1981, Lipscomb 1984). It is exact for a perfectly aligned orientation distribution. Advani and Tucker (1987, 1990) proposed a hybrid closure by mixing the quadratic and the linear approximations according to a scalar measure of the orientation. Verleye and Dupret (1994) proposed a

natural closure approximation, in which $\mathbf{a}_4$ is obtained in term of $\mathbf{a}_2$ and δ_{ij} by fitting data calculated from the analytical solutions. This approximation is correct only when the fiber-fiber interaction is neglected. Cintra and Tucker (1995) developed an orthotropic fitted (ORF and ORL) closure approximation by assuming that the principal directions of the fourth order orientation tensor are the same as those of the second order orientation tensor. And also the principal values of the fourth order orientation tensor are functions of eigenvalues of the second order orientation tensor. These approximations perform quite well in terms of their prediction capability for many types of flows. Chung and Kwon (1999, 2001, 2002) have proposed improved and optimal versions of the orthotropic fitted closure approximation in which the nonphysical oscillations were removed even at low values of the interaction coefficients. Wetzel and Tucker (1999) introduced another version of orthotropic fitted closure approximation, ORT, in which, with a similar procedure as Verleye and Dupret (1994), the analytical solutions correspond to $C_I = 0$ and $\lambda = 1$.

In Grmela *et al.* (2003) we have tested the orthotropic smooth closure (ORS), the two orthotropic fitted closures (ORF and ORL) of Cintra and Tucker (1995) and the orthotropic fitted closure (ORT) of Wetzel and Tucker (1999) that is equivalent to the natural closure proposed by Verleye and Dupret (1994). We have retained here the ORT and ORF approximations since the predictions appear to be more physical.

6.3. Comparison with experimental results

The models discussed here are based on the hypothesis that the matrix is a Newtonian fluid. So we choose a set of experimental results obtained for fiber suspensions in a Newtonian matrix for transient and steady state shear flows (Sepehr *et al.* 2003b). We did not use any sophisticated optimization technique to find the best parameters. Hence, we do not claim that the fits are the best ones.

6.3.1. Experiments

The Newtonian matrix was a polybutene (PB, Stanchem Indopol H100) with a molecular mass of 920 g/mol, a density of 0.89 g/mL and a constant viscosity of 24 Pa.s at 25°C. No significant normal stress differences could be measured for this PB. However, the stress growth and stress relaxation data showed response times of the order of 0.01 s, indicating that the PB had some weak elastic character. We added 1.6 – 7.1 vol. % of short glass fibers with an average length of 300 μm and an average diameter of 14 μm to matrices. We prepared the fiber suspensions by hand mixing of fibers in the matrix with a spatula in order to prevent the breakage of the fibers. We used a controlled rate rheometer, an ARES (Rheometric Scientifics) in parallel-plate configuration. The gap was held constant at 1.4 – 1.5 mm (more than three times of the fiber length) and the diameter of the plates was 50 mm. The experiments were carried out at 25°C and a thermocouple in contact with the base of the lower plate was used to measure the temperature. The variation of temperature was negligible. We designed a set of consecutive stress growth experiments performed in both clockwise (CW) and counter clockwise (CCW) directions. The applied shear rate was in the range of 0.1 – 10 s^{-1}. The steady-state viscosity and normal stress difference have been measured for the fiber suspensions from stress growth experiments, using the steady state plateau value for each shear rate.

6.3.2. Comparison with the Folgar – Tucker – Lipscomb model predictions

The FTL (Folgar-Tucker-Lipscomb) model defined by Eqs. (6.3) and (6.4) contains 4 parameters, λ, C_I, μ_1 and μ_2. The aspect ratio of the glass fibers used in this work is approximately 20; hence we set λ equal to 1 and μ_1 equal to 2. The other two parameters are obtained by fitting the steady state and transient data using the ORT closure approximation (Wetzel and Tucker 1999). For simple shear flow, the rheological functions are given by:

$$\eta = \frac{\sigma_{21}}{\dot{\gamma}} = \eta_m\left(1 + 2\phi(1 + \mu_2 a_{1212})\right) \tag{6.14}$$

$$N_1 - N_2 = 2\phi\eta_m\mu_2\dot{\gamma}(a_{1112} - 2a_{2212} + a_{3312}) \tag{6.15}$$

Fig. 6.1 reports the steady shear viscosity and normal stress difference data for the suspension of 20 wt % fibers in PB and the FTL model predictions. We note first that the viscosity is slightly shear-thinning and the normal stress difference ($N_1 - N_2$) is significant and increases linearly with the shear rate. We could not obtain the first normal stress difference, N_1, using parallel plates (Carreau *et al.* 1997), but since N_2, the second normal stress difference, is believed to be much smaller, $N_1 - N_2$ is comparable to N_1. Using $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$ we obtain excellent predictions for both functions as shown in Fig. 6.1. Since the orientation tensor does not depend on shear rate, the model is not capable of predicting the slight shear-thinning for the viscosity. However, the linear dependence of the normal stress differences with shear rate is perfectly predicted.

The predictions of the FTL model using the same parameters are compared to the stress growth data of PB20 as functions of the deformation in Fig. 6.2 for an applied shear rate of 1 s^{-1}. This first stress growth experiment yields a typical large viscosity overshoot (Laun, 1984) (Fig. 6.2a). This overshoot is highly dependent on the initial fiber orientation and distribution, and was found to vary from one sample to another. The normal stress difference (Fig. 6.2b) exhibits an overshoot at a slightly larger deformation in comparison with the viscosity function. Note that initially both functions grow exponentially, as expected for a slightly elastic matrix. The model qualitatively predicts the observed transient behavior; however, the viscosity and normal stress difference overshoots are not correctly predicted and the deformation for the overshoots is underestimated. This lack of fit can be largely corrected by using the slip parameter, $\alpha = 0.24$, defined by Eq. (6.5). However, the magnitude of the overshoot is not affected by α.

We remark also that the initially predicted viscosity function is much larger than the experimental data. Fiber suspensions containing randomly distributed fibers are expected to have larger viscosity than the suspensions containing fibers aligned in the flow direction (Milliken *et al.* 1989, Mondy *et al.* 1990). Thus this prediction is physically correct and, obviously, the initial isotropic fiber assumed for the predictions is not really representative of the real fiber distribution. Another possible cause is a non-homogeneous distribution of fibers in the gap of the parallel plate geometry of the rheometer, leading to a non-homogenous flow and reduced viscosity values (Ferec *et al.* 2003). In addition, the transient behavior predicted by the model is strongly dependent on the closure approximation used. The effect of the closure approximation on the stress growth predictions have been discussed by Sepehr *et al.* (2003a) and one additional illustration is discussed below.

Fig. 6.3 reports the data and the FTL model predictions for a second stress growth experiment on PB20 conducted immediately after the first experiment of Fig. 6.2, but in the opposite (CCW) direction for the same applied shear rate of 1 s^{-1}. The viscosity and normal stress data are reported as functions of the absolute value of the deformation, taken to be zero at the beginning of the test. We note in Fig. 6.3a that the viscosity function increases initially to reach a transition plateau, and then exhibits a delayed overshoot, which we call "reverse peak" at a larger deformation. Finally the viscosity reaches the steady state plateau attained in the first experiment. This reverse overshoot that is quite large compared to the overshoot of the first stress growth experiment and occurring at a larger deformation is attributed to the tumbling of fibers as the flow is reversed. The FTL model predicts qualitatively well this reverse overshoot, but the size of the overshoot and the deformation at which the overshoot is observed are underpredicted. Using the slip parameter $\alpha = 0.24$, the deformation for the overshoot is well predicted, but the size of the overshoot is unchanged. Note also that the FTL and the modified model cannot predict the pseudo-plateau observed in the initial part of the suspension's response, attributed to non-affined deformation (Sepehr *et al.* 2003a, b). The transient normal stress difference behavior is quite different as shown in Fig. 6.3b. The

normal stress difference goes initially to negative values, then increases and depicts a small positive overshoot before reaching the steady-value (identical to that obtained in the first experiment). The FTL model qualitatively predicts the observations, i.e. initial negative normal stress data, then the increase and the positive overshoot. However, the size and the deformation for the overshoot are underestimated. The use of $\alpha = 0.24$ gives the correct deformation, but as for the viscosity the normal stress overshoot is not affected by α.

The predictions of the FTL model using the same parameters are compared to the stress growth data of PB20 as functions of the deformation in Fig. 6.4 for an applied shear rate of $10\ s^{-1}$. In this figure we have combined the data for the first growth experiment in the CW direction and the data obtained for the second growth experiment in the CCW direction, following immediately the first experiment. We have only shown the predictions for the modified FTL model, i.e. with the slip parameter, α, equal to 0.24. The observations and the model predictions are quite similar to those reported in Figs. 6.2 and 6.3. We note again that the modified FTL model predicts fairly well these complex transient data, except for the size of the overshoots for the first growth experiment.

In the FTL model, λ is taken to be a function of the fiber aspect ratio (Jeffery, 1922) given by:

$$\lambda = \frac{(L/D)^2 - 1}{(L/D)^2 + 1} \tag{6.16}$$

where λ is smaller or equal to 1. For large aspect ratios, as it is the case here, λ should be theoretically equal to 1. However, the theory has been developed for dilute fiber suspensions, and for semi-dilute or concentrated suspensions, fiber-fiber contacts play a major role and we consider λ as a fitting parameter, possibly larger than 1. The predictions of the FTL model with $\lambda = 1.0222$, using the ORF closure approximation (Cintra and Tucker 1995), $C_I = 0.001$ and $\mu_2 = 195$, are compared with the predictions of

the modified FTL model with α equal to 0.5 using the ORF approximation in Figs. 6.5 and 6.6 for the stress growth data of PB20 at an applied shear rate of 1 s^{-1}. The parameters were chosen to fit first the steady-shear viscosity and normal stress difference. Fig. 6.5 compares the data and the FTL model predictions for a first stress growth experiment in the clockwise direction. Fig. 6.6 illustrates the same functions for the second stress growth experiment carried out immediately after the first experiment of Fig. 6.5, but in the opposite (CCW) direction. With these fitting parameters, the stress growth viscosity function is still overpredicted compared to the experimental data, but predicted normal stress overshoots (Fig. 6.5b) are comparable to the experimental one in two cases although the deformation at which the overshoot occurs is underpredicted. The reverse overshoots (Fig. 6.6) are well predicted by the model using $\lambda > 1$ and $\alpha < 1$ with the ORF approximation. By using the ORF approximation, the predictions of the model show a larger normal stress overshoot in comparison with the ORT approximation. Although taking λ larger than 1 can slowdown the fiber motion, this improvement is not as good as the use of the slip parameter, α. For both Figs. 6.5 and 6.6, we used the same slip parameter ($\alpha = 0.5$) to show the correct deformation, quite different than for the cases illustrated in Figs. 6.2 and 6.3 ($\alpha = 0.24$).

The predictions of the FTL modified model using the same parameters as in Figs. 6.5 and 6.6 are compared to the stress growth data of PB20 in Fig. 6.7 for an applied shear rate of 10 s^{-1}. We compare the data for the growth experiment in the CW and CCW directions with the modified model predictions, i.e. with the slip parameter, α, equal to 0.5. The observations and the model predictions are quite similar to those reported in Figs. 6.5 and 6.6. We note again that in this case the modified FTL model predicts well these complex transient data, except for the size of the viscosity overshoot for the first growth experiment.

In this work, we chose the ORT and ORF closure approximations since we believe these are the most appropriate for $\lambda = 1$ and $\lambda > 1$, respectively, for describing the

steady-state and also the complex transient behavior of fiber suspensions. Like most of all the orthotropic closure approximations, the ORT and ORF closure approximations predict an initial value for the transient viscosity (related to a_{1212}) for a random (isotropic) state of fibers larger than that of the aligned state. On the contrary, the quadratic closure approximation gives an isotropic zero a_{1212} smaller than the aligned state value. Fig. 6.8 compares the stress growth viscosity in both CW and CCW directions calculated with the ORT and the quadratic closure approximations, using the same parameters as used in the Figs. 6.2 and 6.3. For the quadratic approximation the startup value of the predicted viscosity is smaller than the steady state value and quite a large primary viscosity overshoot is predicted compared to that obtained using the ORT closure approximation. However, the viscosity calculated with the quadratic approximation for the CCW direction exhibits an undershoot before showing a positive overshoot and reaching a steady state plateau. This behavior is not believed to be physical and hence, the quadratic approximation was rejected. Nevertheless, this figure stresses how the choice of the closure approximation can affect the predicted transient behavior of fiber suspensions. Obviously, more work is required to clarify this choice, possibly guided by numerical solutions.

The experimental data for the reversed growth experiments are highly reproducible and do not depend on the initial fiber orientation of the sample. Fig. 6.9 shows the reverse growth viscosity function of PB05, PB10 and PB20 with strain for an applied rate of 1 s^{-1}. Using the same parameters obtained to fit the steady state behavior for each suspension for both ORT and ORF approximations, the predictions of the modified FTL model for the transient viscosity function in the reverse flow are quite good. Fig. 6.9a and b show the comparison of the data with the model predictions using the ORT approximation ($\lambda = 1$) and the ORF approximation ($\lambda > 1$), respectively. We can note an improvement in the prediction of the reverse overshoot for PB20. However, for both cases, the FTL model underestimates the reverse viscosity overshoot of the concentrated fiber suspension, PB20, and overestimates those of the semi-dilute suspensions, PB10 and PB05. Note also that the model cannot predict the pseudo-plateau

at low strain, which is quite visible for PB20. Table 6.1 reports the parameters used to fit the data. In both cases, we note that C_I increases with fiber content while μ_2 decreases.

6.3.3. Extended Jeffery model

The extended Jeffery model contains several adjustable parameters: C_a, $\Lambda^{(b)}$, n, λ, $\mathbf{I}$, and an adequate closure approximation has to be chosen. In principle, the fiber density is known, but n will be treated as an adjustable parameter. From the simulations presented in Grmela *et al.* (2003) we have retained the ORF closure approximation and the effect of the other parameters can be summarized by the following. The coefficient, C_a, gives the weight to the diffusion term in the time evolution equation (Eq. 6.7). By increasing C_a, the fibers are less oriented in the flow direction, thus the steady state viscosity and normal stress difference increase. The magnitude of the viscosity and normal stress overshoots decrease with the increase of this parameter and they occur at smaller strain. The variation of $\Lambda^{(b)}$ does not change significantly the steady state material functions. However, the increase of $\Lambda^{(b)}$ increases the magnitude and the width of the viscosity and normal stress difference overshoots. The calculation time becomes very large for large $\Lambda^{(b)}$. The fiber density, n, appears in the fiber-fiber interaction term of the evolution equation (6.8) and in the constitutive equation (Eq. 6.12). In the constitutive equation, the shear stress is under-estimated by several orders of magnitude ($10^9 - 10^{10}$). Ghosh *et al.* (1993) observed the same difficulty with their mesoscopic Hamiltonian model with the same order of magnitude difference between the predicted and experimental results and solved the problem by using an "effective fiber number concentration" instead of the real number concentration. Becraft and Metzner (1992) used a similar idea to define an effective fiber concentration. The inertia has an important effect on the transient as well as the steady shear behavior of the fiber suspensions. Larger are the normal components I_{11} and I_{22}, more oriented are the fibers and smaller are the steady state viscosity and normal stress difference. These two components of the inertia tensor can control the magnitude and the width of the viscosity and the normal stress difference overshoots. An increase of I_{11} and I_{22} increases the magnitude of the

viscosity overshoot but decreases that of the normal stress difference. The third component, I_{33}, was kept constant.

Fig. 6.10 compares the simulation results of the extended Jeffery model and stress growth viscosity function data in both CW and CCW direction flow for PB20 for the applied shear rate of 1 s^{-1}. The calculations have been done with the ORF closure approximation, $C_a = 0.035$, $\Lambda^{(b)} = 10^5$, $I_{11} = I_{22} = 10^8$, $I_{33} = 10^3$, $\lambda = 0.994$, $n_{eff} = 10^{10}n$ (see Table 6.2 for a list of the parameters used in the calculations). As we note, the overshoots are qualitatively described by this model. The growth viscosity function for the reverse flow exhibits lower viscosity values than that of the matrix at the beginning of the flow before raising and showing an overshoot. This does not appear to be physically correct.

The predictions of the steady state viscosity of PB20 using the extended Jeffery model, with the same set of parameters used to predict the transient behavior of PB20 is shown in Fig. 6.11. The extended Jeffery model predicts a shear-thinning behavior for fiber suspensions, which is not correct for fiber suspensions in Newtonian media. The viscosity of the fiber suspensions tends to that of the matrix at the high shear rates. This model incorrectly predicts a steady state normal stress difference that is not a function of the shear rate. Obviously too much shear-thinning effects are associated with the stress equation (6.12).

6.3.4. Extended Jeffery –Lipscomb model

We choose to replace Eq. (6.12) by the simpler and more "physical" constitutive equation of Lipscomb *et al.* (1988). The predictions of the extended Jeffery model and the Lipscomb constitutive equation (EJL model) for the steady-state behavior of the fiber suspensions in PB are reported in Fig. 6.12. Fig. 6.12a shows the steady state viscosity of PB05, PB10 and PB20 and the corresponding normal stress difference is illustrated in Fig. 6.12b. The closure approximation is ORF, $\Lambda^{(b)} = 10^5$, $I_{11} = I_{22} = 10^8$, $I_{33} = 10^3$. Here we used the real fiber density, n, and λ varies with the fibers content as well as C_a and μ_2.

Physical and fitting parameters are reported in Table 6.3. As we can note the steady state viscosity and normal stress difference are well predicted by this model.

The transient behavior of PB20 is illustrated in Figs. 6.13 and 6.14 for shear rate of 1 and 10 s^{-1}, respectively. In these figures, the predictions are shown for the same set of parameters used for fitting the steady state behavior (Fig. 6.12). The agreement between the predictions and the experimental data is demonstrated for both CW and CCW direction flows. As we remark in Figs. 6.13a and 6.14a, both primary and reverse viscosity overshoots are well described by this model. We note that the initial high viscosity in the CW stress growth experiments that is the characteristic of the Lipscomb model is evident here. The stress response in the beginning of the reverse flow is now physical. The transient normal stress difference, illustrated in Figs. 6.13b and 6.14b, exhibits large overshoots, which they are well described by the EJL model. The normal stress difference in the CCW direction flow begins from negative values confirming by the experimental data before showing a small positive reverse peak.

The correlation between the simulation results of EJL model and the experimental data of the stress growth viscosity of suspensions with different fibers content in polybutene are illustrated in Fig 6.15 for the second CCW reverse flow experiment. As we can note this model can describe the reverse overshoots as well as the FTL model, but at the expense of a large number of parameters, which makes the finding of the optimum set of parameters quite difficult.

6.4. Concluding remarks

In this paper, we did not use any sophisticated algorithm to find the optimum parameters and obtain the best fits for the predictions of models based on the Jeffery equation. Our goal was to demonstrate the potential of these models to describe the steady state and the highly complex transient behavior of concentrated fiber suspensions, mainly overshoots for the viscosity as well as for the normal stress difference, for both forward and reverse flows.

The FTL model describes well the steady state behavior of fiber suspensions in a Newtonian matrix. The transient behavior is qualitatively predicted but the fiber motion is faster than that deduced from experimental data. By introducing an empirical slip coefficient, α (Sepehr *et al.* 2003a), the fiber motion can be reduced and the transient behavior is better described. By applying $\lambda > 1$ with small values of C_I, we have the possibility to slowing down the fiber motion in the Folgar and Tucker model (1984) and that combined with the use of a slip parameter, excellent predictions of the transient behavior of the fiber suspensions can be obtained.

In the extended Jeffery model, the angular momentum or the effective fiber inertia has been introduced as a state variable to reduce the fiber motion. The extended Jeffery model predicts a strong shear-thinning behavior and a constant normal stress difference with respect to the shear rate. To improve the steady-state predictions of fiber suspensions in a Newtonian matrix, the constitutive equation of the extended Jeffery model has been replaced by the equation of Lipscomb. This modified model describes well the steady-state and the transient behavior of the fiber suspensions in Newtonian fluids. The predictions are comparable to those obtained with the modified Folgar-Tucker-Lipscomb (FTL) model, by at the expense of a large number of parameters.

Acknowledgements

This work was supported by the France-Quebec collaboration program and funded by NSERC (Natural Science and Engineering Research council of Canada). We wish to thank Professor Charles L. Tucker III for providing the program for the calculations of the orthotropic and natural closure approximations used in the models.

Table 6.1. Parameters used in the predictions of the modified FTL model for different fiber suspensions in polybutene (see also Fig. 6.9).

Parameter		Fiber volume fraction, ϕ		
		0.0158	0.0327	0.0706
λ		1	1	1
C_I		0.002	0.0045	0.0055
μ_1	ORT	2	2	2
μ_2		150	110	100
α		0.31	0.26	0.24
λ		1.0222	1.0222	1.0222
C_I		0.0003	0.0008	0.001
μ_1	ORF	2	2	2
μ_2		280	210	195
α		0.7	0.6	0.5

Table 6.2. Parameters and material characteristics of the fiber suspensions used for the model predictions.

Parameters	Numerical value	Description
L (m)	300×10^{-6}	Average length of fibers
D (m)	14×10^{-6}	Average diameter of fibers
L/D	≈ 20	Fiber aspect ratio
λ	0.994	Phenomenological parameter, $\lambda = (r^2-1)/(r^2+1)$
ϕ	0.0706	Fiber volume fraction
n	1.77×10^{12}	Number concentration of fibers
η_m (Pa.s)	24	The viscosity of the Newtonian polybutene matrix
k_B (J/°K)	1.3805×10^{-23}	Boltzmann constant
T (°K)	298	Absolute temperature

Table 6.3. Parameters used in the calculations with the EJL model for different fiber suspensions in the polybutene matrix (see also Fig. 6.15).

Parameters	Fiber volume fraction, ϕ		
	0.0158	0.0327	0.0706
C_a	0.00008	0.00025	0.00025
$\Lambda^{(b)}$	10^5	10^5	10^5
$I_{11} = I_{22}$	10^8	10^8	10^8
I_{33}	10^3	10^3	10^3
n	3.935×10^{11}	8.164×10^{11}	1.765×10^{12}
μ_1	2	2	2
μ_2	80	170	190
λ	1.28	1.242	1.24

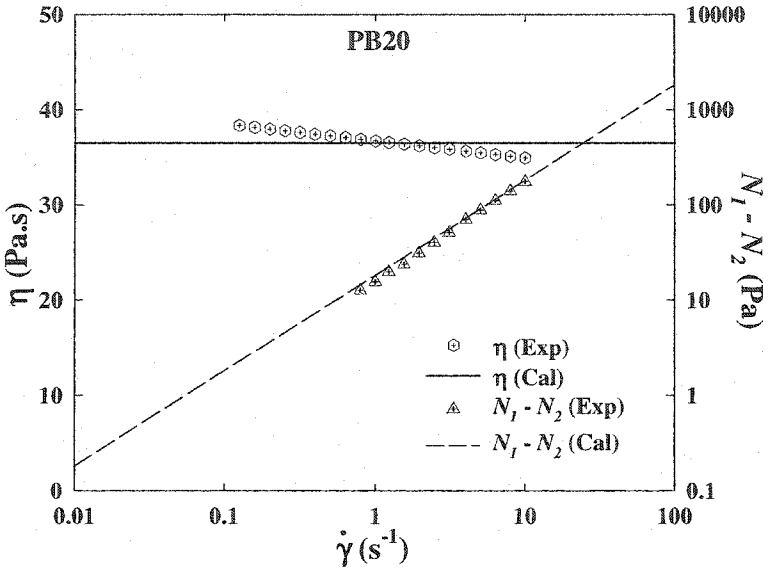
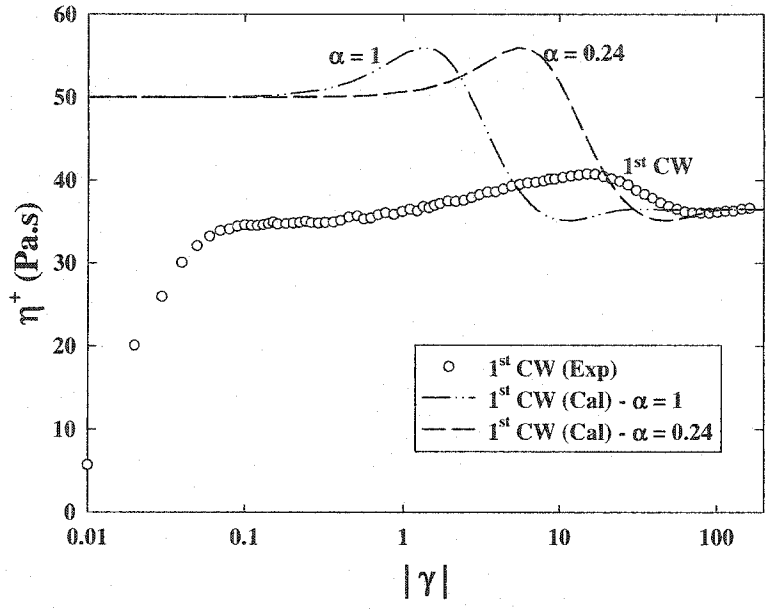
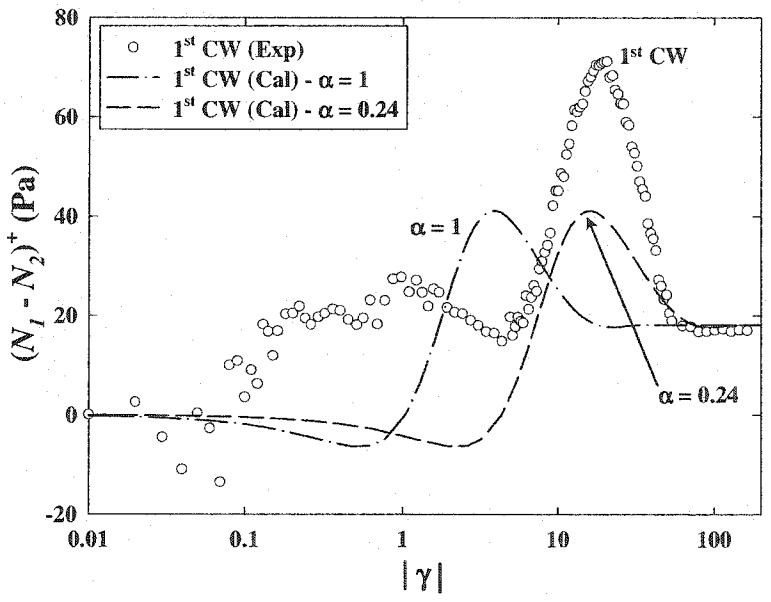


Figure 6.1. Steady-state behavior of PB20 predicted by the Folgar-Tucker-Lipscomb model. Calculations done using the ORT closure approximation, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$.

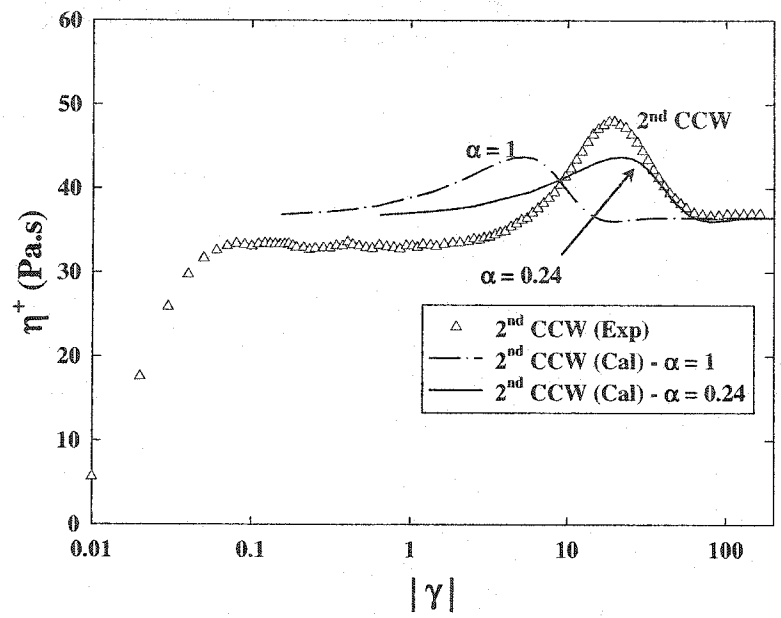


(a)

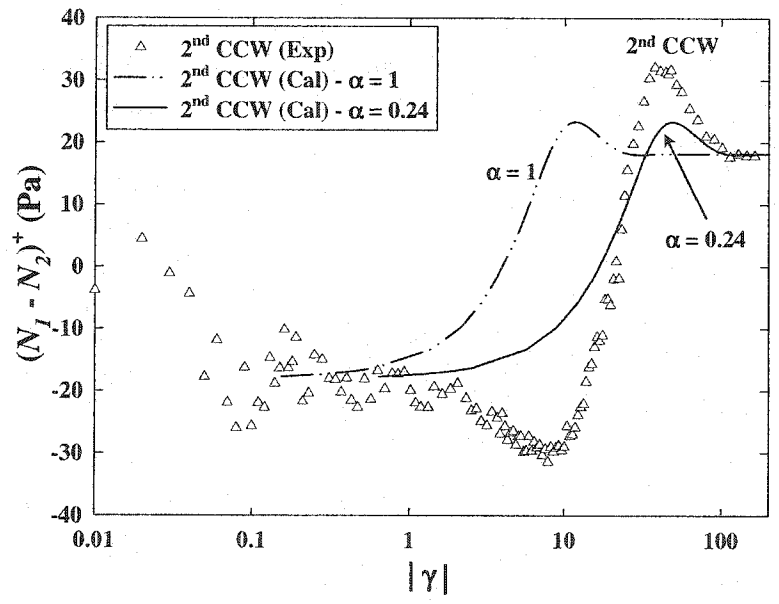


(b)

Figure 6.2. Stress growth data of PB20 as functions of the deformation for an applied shear rate of 1 s^{-1} (in CW direction) predicted by the Folgar-Tucker-Lipscomb model ($\alpha = 1$) and the modified FTL model ($\alpha = 0.24$). Calculations done using the ORT closure approximation, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth normal stress difference.

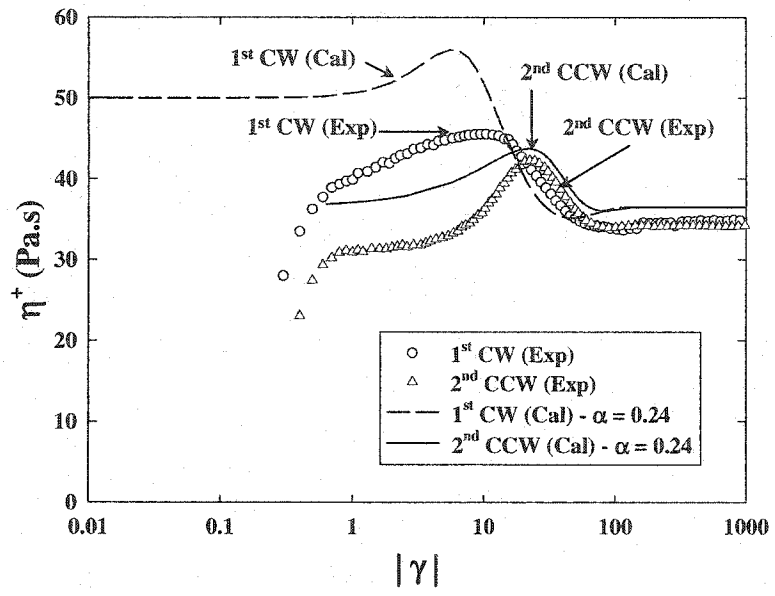


(a)

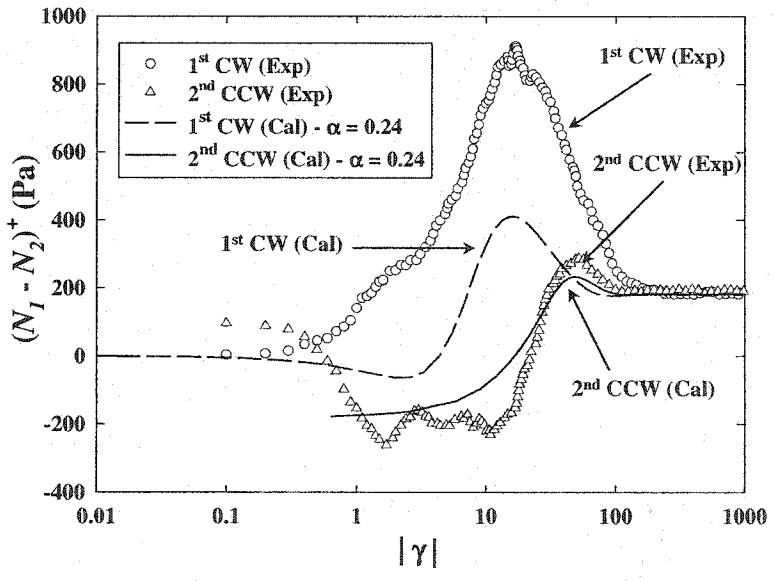


(b)

Figure 6.3. Stress growth data of PB20 as functions of the deformation for an applied shear rate of 1 s^{-1} (in CCW direction) predicted by the Folgar-Tucker-Lipscomb model ($\alpha = 1$) and the modified FTL model ($\alpha = 0.24$). Calculations done using the ORT closure approximation, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth normal stress difference.

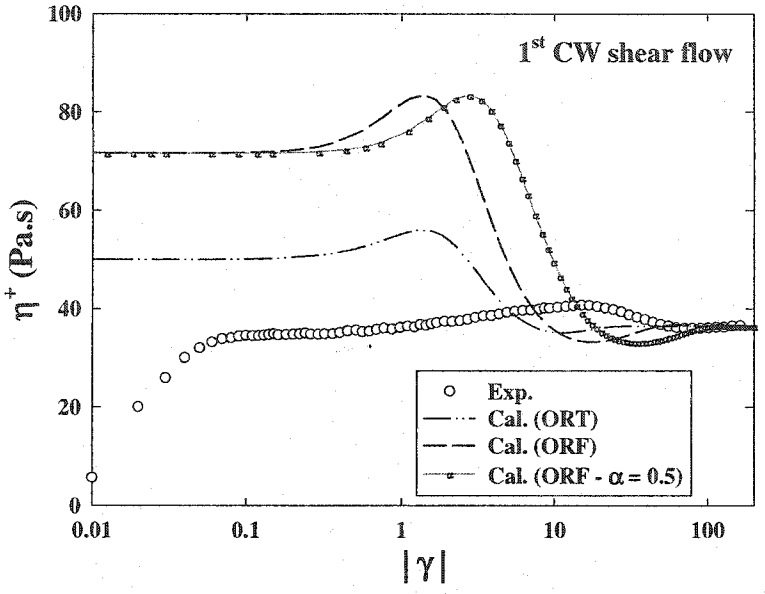


(a)

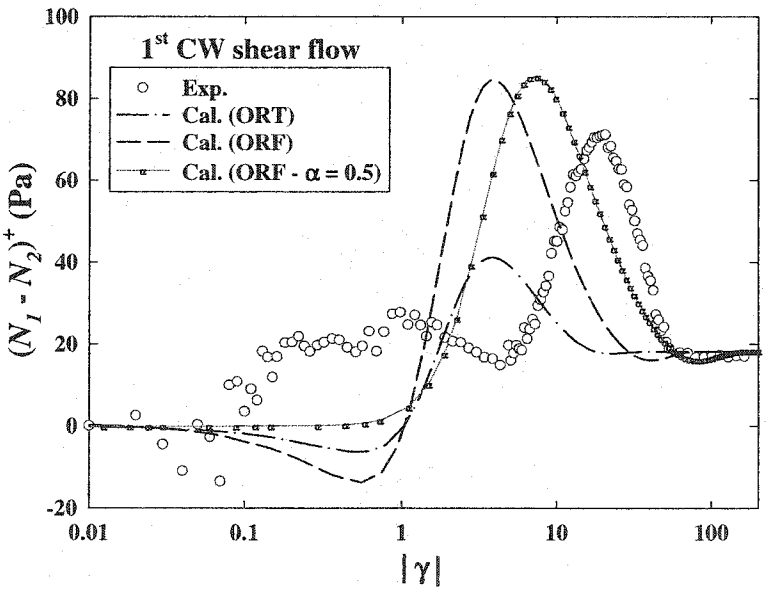


(b)

Figure 6.4. Stress growth behavior of PB20 in CW and CCW direction flows as a function of strain at an applied shear rate of 10 s^{-1} predicted by the modified Folgar-Tucker-Lipscomb model ($\alpha = 0.24$). Calculations done using the ORT closure approximation, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth normal stress difference.

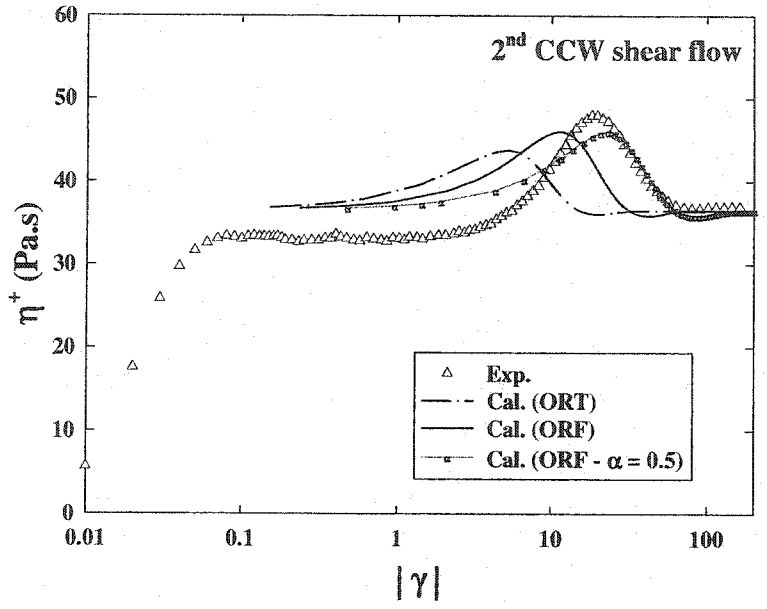


(a)

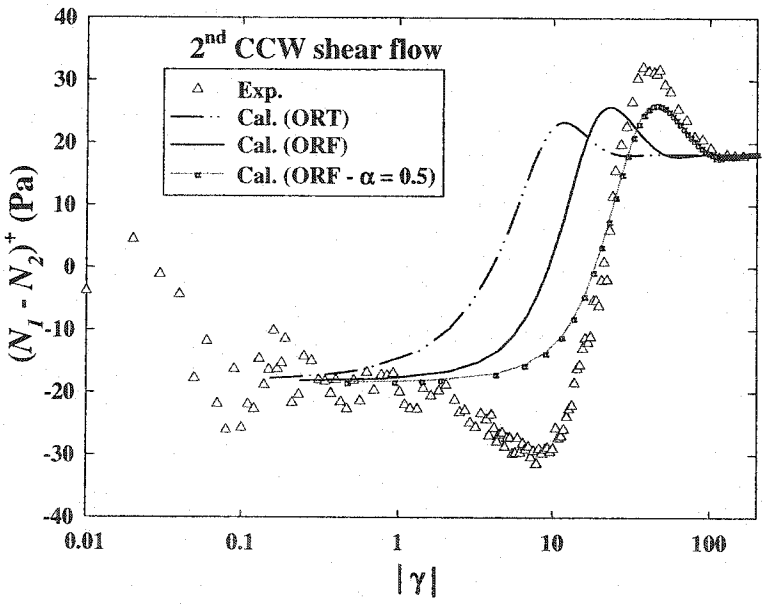


(b)

Figure 6.5. Stress growth data of PB20 as functions of the deformation for an applied shear rate of 1 s^{-1} (in CW direction) predicted by the FTL model and the modified FTL model ($\alpha = 0.5$). Calculations done using the ORT closure approximation, $\lambda = 1$, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$ or using the ORF approximation, $\lambda = 1.0222$, $C_I = 0.001$ and $\mu_2 = 195$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth normal stress difference.

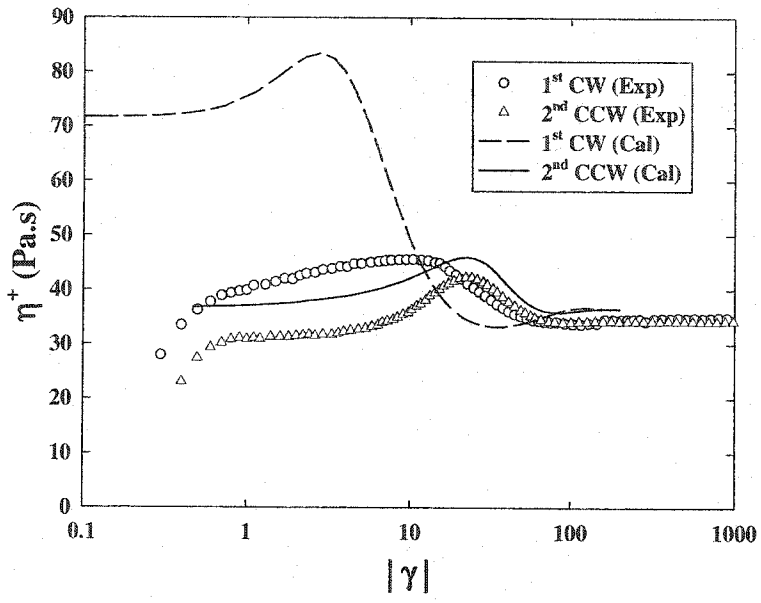


(a)

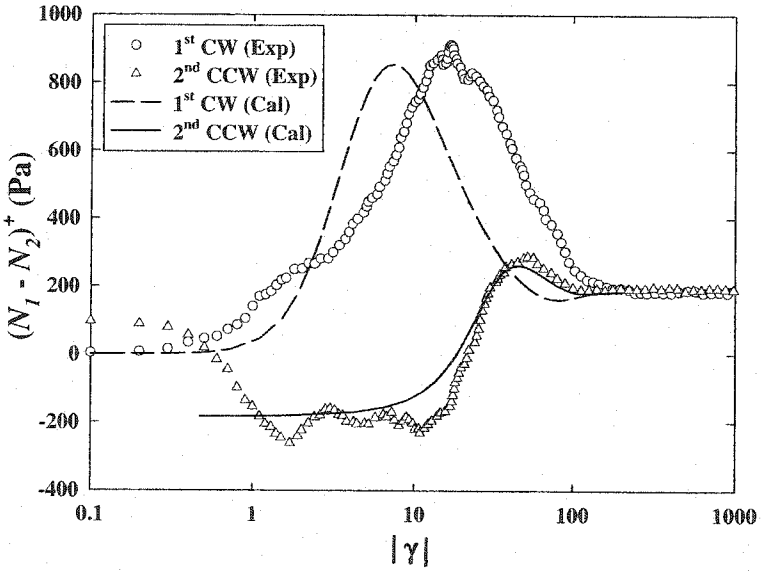


(b)

Figure 6.6. Stress growth data of PB20 as functions of the deformation for an applied shear rate of 1 s^{-1} (in CCW direction) predicted by the FTL model and the modified FTL model ($\alpha = 0.5$). Calculations done using the ORT closure approximation, $\lambda = 1$, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$ or using the ORF approximation, $\lambda = 1.0222$, $C_I = 0.001$ and $\mu_2 = 195$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth normal stress difference.



(a)



(b)

Figure 6.7. Stress growth behavior of PB20 in CW and CCW direction flows as a function of strain at an applied shear rate of 10 s^{-1} predicted by the modified Folgar-Tucker-Lipscomb model ($\alpha = 0.5$). Calculations done using the ORF approximation, $\lambda = 1.0222$, $C_I = 0.001$ and $\mu_2 = 195$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth normal stress difference.

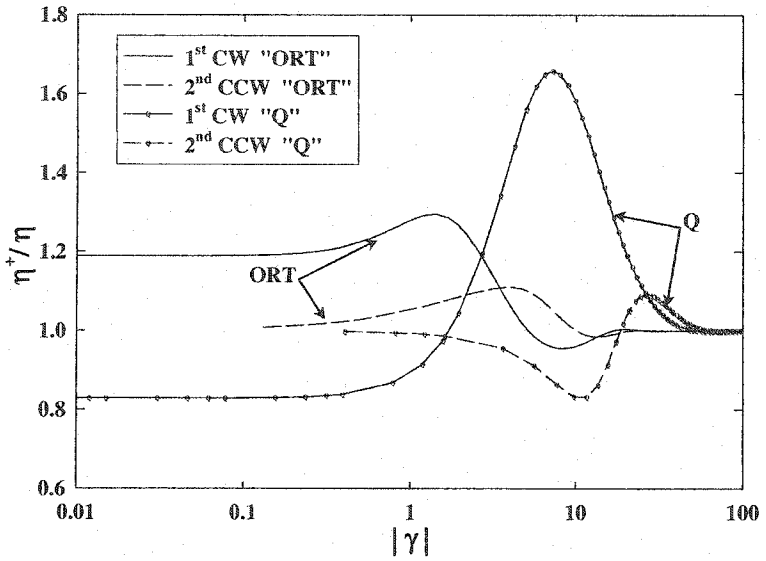
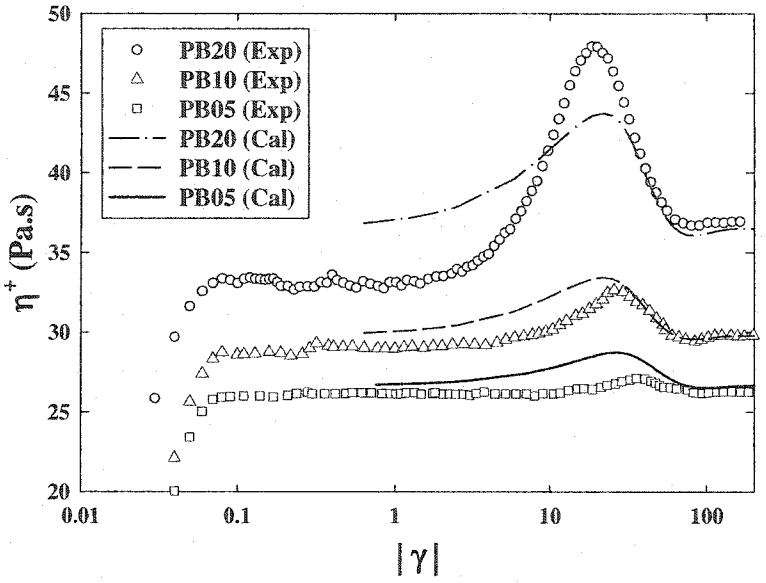
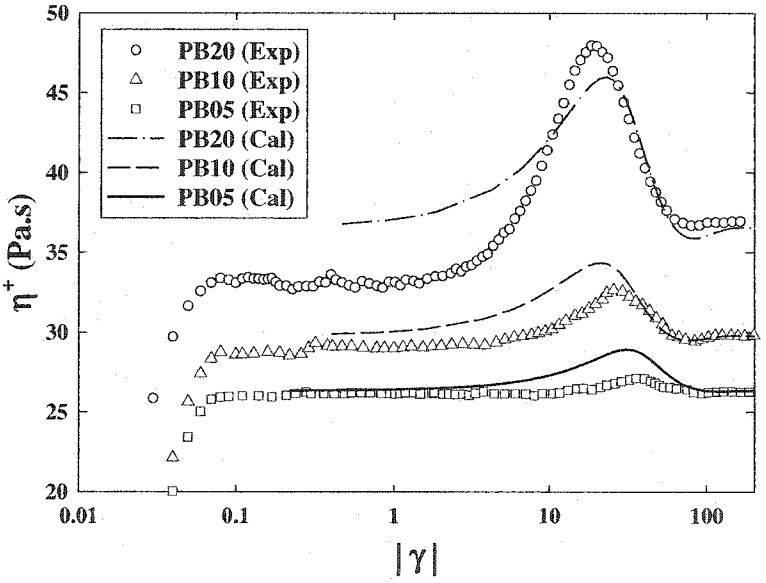


Figure 6.8. Folgar-Tucker-Lipscomb model predictions for stress growth viscosity data in both forward and reverse flow directions at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORT or the quadratic approximation, $\lambda = 1$, $C_I = 0.0055$ and $\mu_2 = 100$.



(a)



(b)

Figure 6.9. Folgar-Tucker-Lipscomb model predictions for stress growth viscosity data of suspensions with different fiber contents in polybutene. Stress growth experiments carried out at 1 s^{-1} immediately after a first stress growth experiment in the opposite direction. The parameters used to make the calculation are summarized in Table 6.1. (a) ORT approximation, $\lambda = 1$; (b) ORF approximation, $\lambda = 1.0222$.

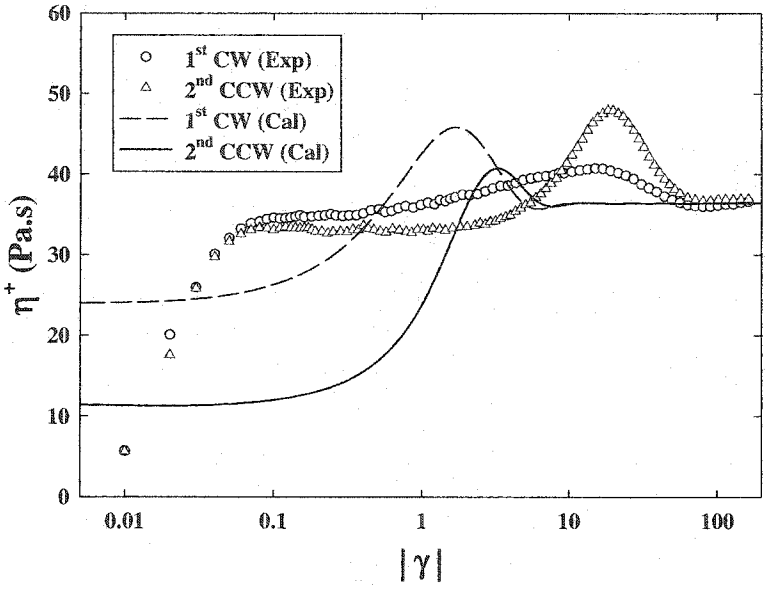


Figure 6.10. Comparison between simulation results of the extended Jeffery model and experimental stress growth data for PB20 as a function of strain, at an applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation, $C_a = 0.035$, $\Lambda^{(b)} = 10^5$, $I_{11} = I_{22} = 10^8$, $I_{33} = 10^3$, $\lambda = 0.994$ and $n_{eff} = 10^{10}n$. Other physical constants are given in Table 6.2.

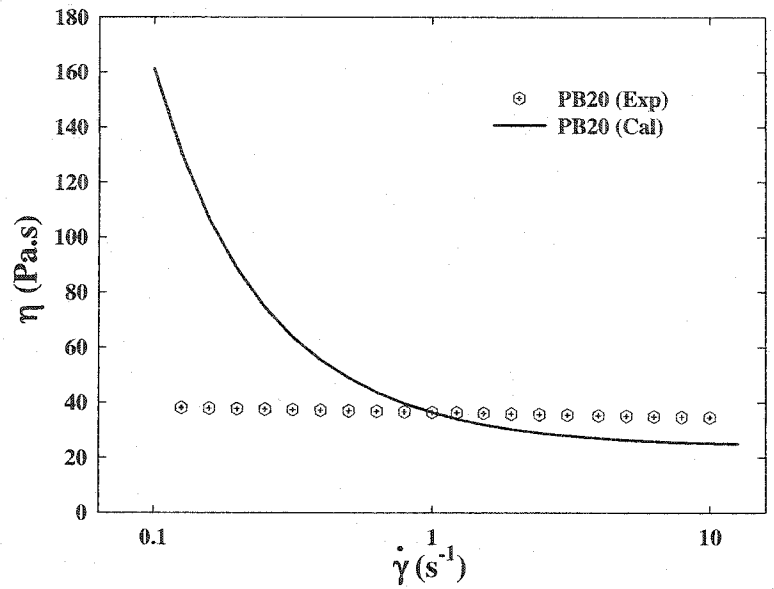
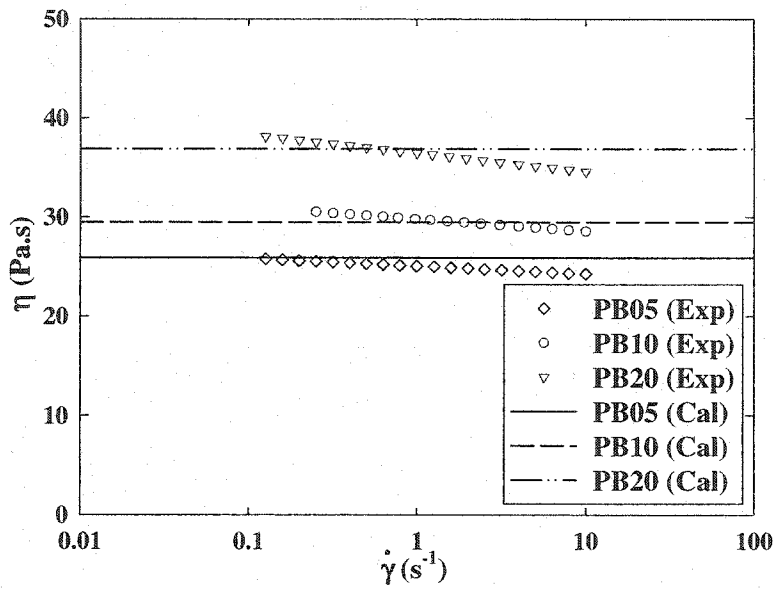
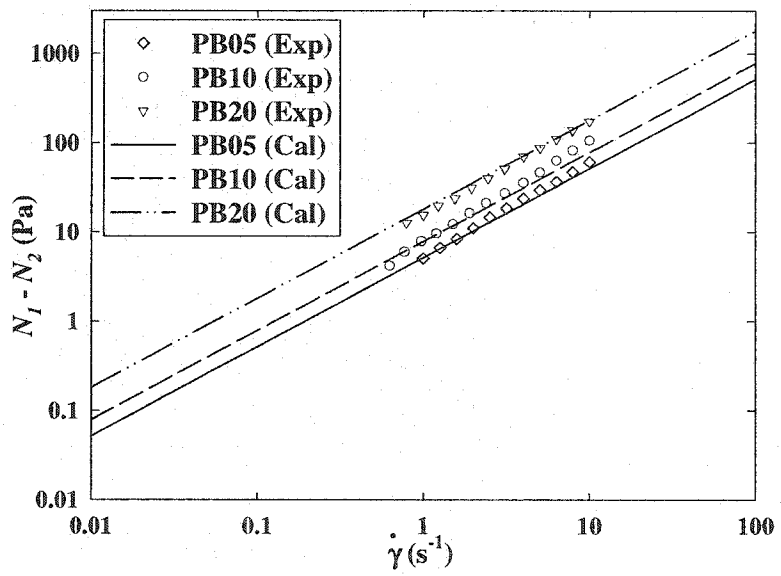


Figure 6.11. Comparison between simulation results of the extended Jeffery model and experimental steady-shear viscosity for PB20 as a function of shear rate. Calculations done using the ORF closure approximation, $C_a = 0.035$, $\Lambda^{(b)} = 10^5$, $I_{11} = I_{22} = 10^8$, $I_{33} = 10^3$, $\lambda = 0.994$ and $n_{eff} = 10^{10}n$. Other physical constants are given in Table 6.2.

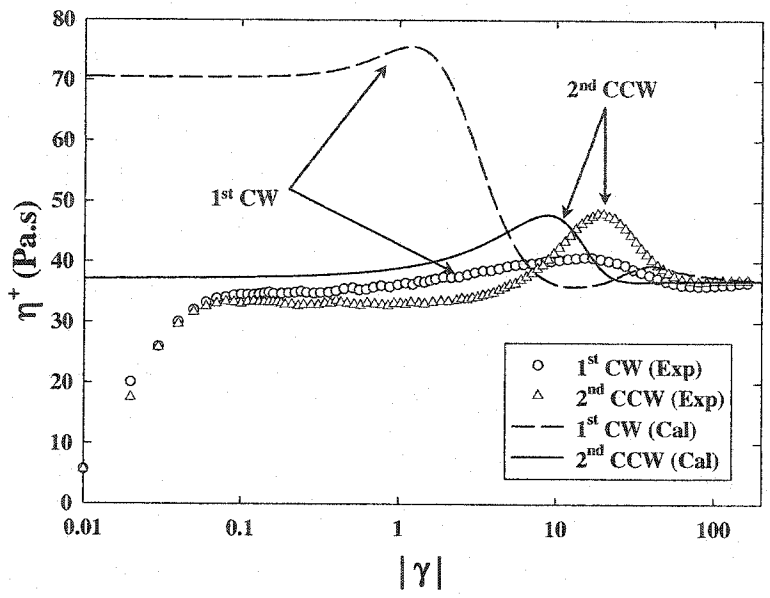


(a)

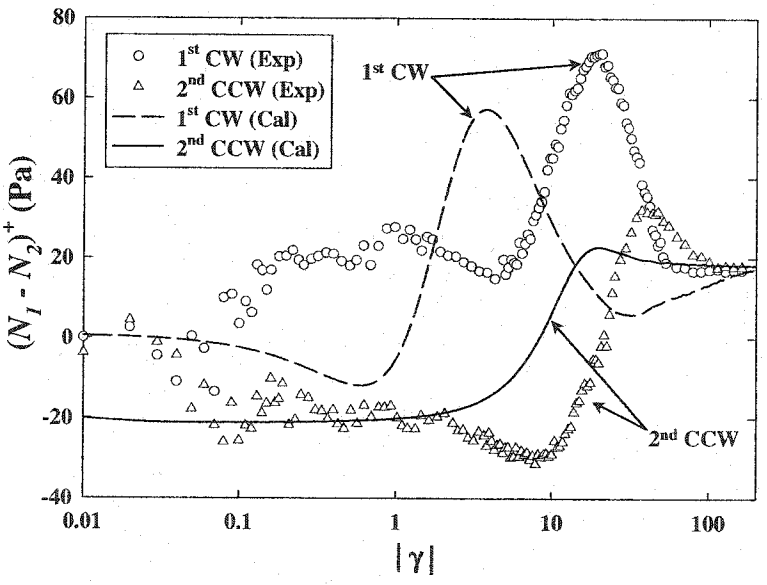


(b)

Figure 6.12. Comparison between the extended Jeffery-Lipscomb model predictions and the experimental steady-shear data of fiber suspensions in the polybutène (PB05, PB10 and PB20). Calculations done using the ORF approximation and the parameters given in Table 6.3. (a) Steady-shear viscosity; (b) Normal stress difference.

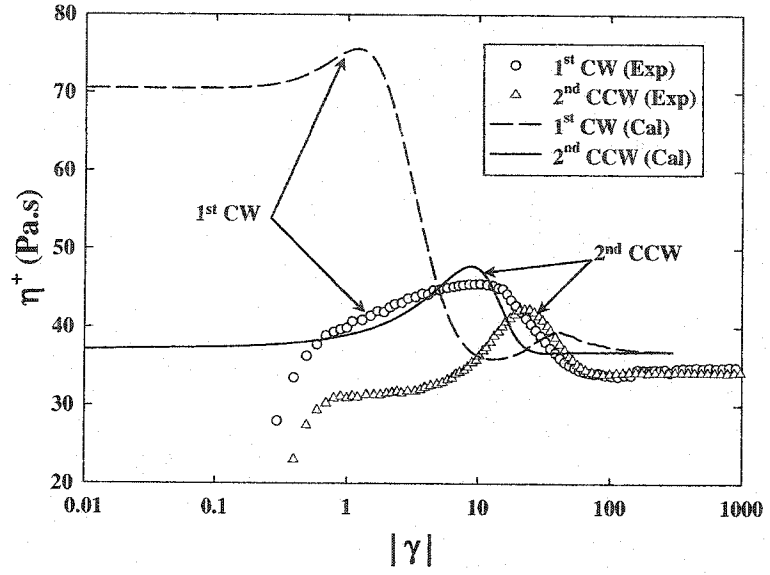


(a)

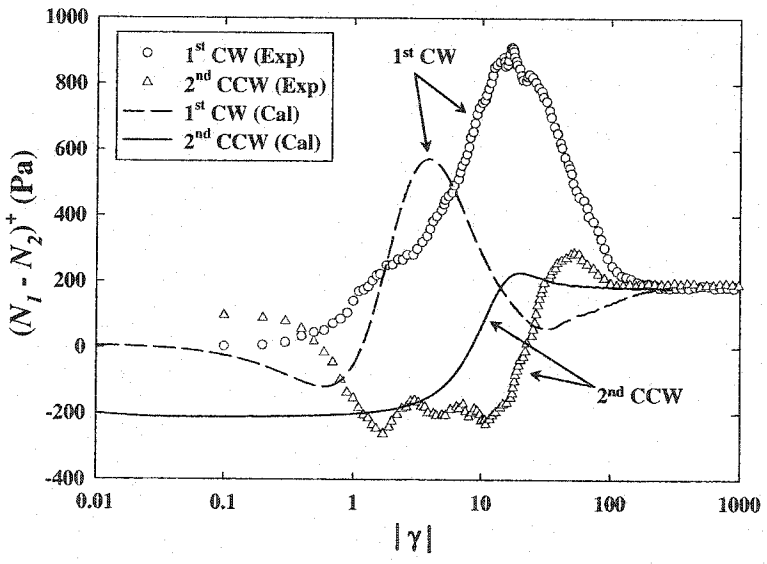


(b)

Figure 6.13. Comparison between the extended Jeffery-Lipscomb model predictions and the experimental stress growth data of PB20 for an applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF approximation and the parameters given in Table 6.3. (a) Stress growth viscosity as a function of strain; (b) Stress growth normal stress difference as a function of strain.



(a)



(b)

Figure 6.14. Comparison between the extended Jeffery-Lipscomb model predictions and the experimental stress growth data of PB20 for an applied shear rate of 10 s^{-1}. Calculations done using the ORF approximation and the parameters given in Table 6.3. (a) Stress growth viscosity as a function of strain; (b) Stress growth normal stress difference as a function of strain.

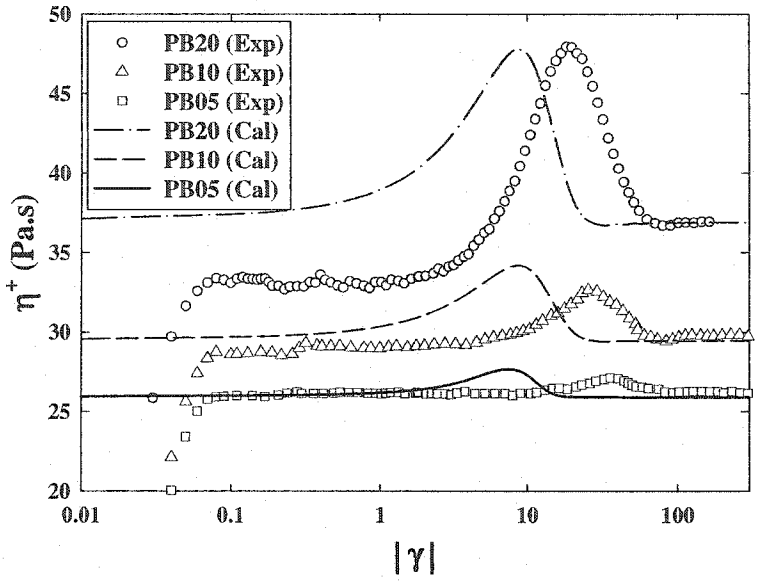


Figure 6.15. Comparison between the extended Jeffery-Lipscomb model predictions and the experimental stress growth data of suspensions in PB20 for three different fiber contents at an applied shear rate of 1 s^{-1} carried out immediately after a first stress growth experiment in the opposite direction. Calculations done using the ORF approximation and the parameters given in Table 6.3.

CHAPITRE VII - DISCUSSION

Dans la plupart des procédés de mise en forme, les matériaux sont soumis à une combinaison d'écoulements en élongation et en cisaillement. Les essais en cisaillement ont souvent été utilisés dans l'étude du comportement rhéologique des composites. Des essais en cisaillement peuvent être effectués en cisaillement oscillatoire et en continu. Des essais transitoires fournissent des informations indispensables pour les matériaux dont la structure évolue au cours d'un écoulement, comme c'est le cas pour les polymères chargés de fibres courtes. Afin d'obtenir le plus de renseignements, des essais transitoires consécutifs avec et sans délai entre les expériences ont été effectués.

Le comportement rhéologique des composites de polypropylène chargé de fibres de verres courtes a été étudié en rhéométrie disques concentriques, essentiellement à travers une série d'essais transitoires consécutifs dans les deux directions possibles de cisaillement (essais aller/retour). Afin de mieux évaluer les effets de la présence des fibres ainsi que pour faire face aux limites expérimentales, la matrice viscoélastique de polypropylène a été remplacée par une matrice newtonienne, un polybutène, ainsi que par une matrice élastique idéale, un fluide de Boger. Les deux séries de suspensions modèles sont composées du fluide newtonien et du fluide de Boger avec des fibres de verre courtes obtenues par la calcination du composite polypropylène fibres de verre. Différentes concentrations de fibres, comparables avec celles des composites de polypropylène se situant dans les régimes semi-dilués et concentrés, ont été préparées et étudiées. Tout d'abord, l'étude de plusieurs paramètres pratiques a été effectuée, afin de s'assurer de la fiabilité des méthodes de mesure et de bien cerner les effets de l'orientation et des interactions entre les fibres. Les matériaux utilisés ont été étudiés de façon à éliminer les effets de la dégradation thermique, du changement de la température lors de l'essai, de la sédimentation des fibres et de la paroi. Les effets du conditionnement en cisaillement oscillatoire et continu des échantillons ont été également étudiés. Dans ce chapitre, la discussion portera principalement sur les paramètres influençant la fiabilité

des expériences, les problèmes rencontrés au cours des expériences ainsi qu'une brève discussion sur le comportement rhéologique en régime transitoire des suspensions de fibres.

7.1. Effets de la dégradation et du changement de la température

Les matériaux utilisés ont été étudiés de façon à éliminer les effets de la dégradation thermique et du changement de la température. Même sous une atmosphère d'azote, les polymères fondus comme le polypropylène se dégradent rapidement surtout à une température élevée comme celle utilisée dans cette étude (T = 200°C). Comme les essais rhéologiques considérés dans cette étude peuvent durer très longtemps (presque 5 h), des essais de stabilité thermique de longue durée ont été effectués pour vérifier la stabilité thermique de la matrice. La viscosité complexe du polypropylène diminuait de 4.3% pendant la première heure d'essai. Pour éliminer l'effet de la dégradation thermique, un stabilisant adéquat (Irganox B225, Ciba) a été ajouté. Cependant, un excès de stabilisant peut jouer le rôle de lubrifiant et réduire ainsi la viscosité du polymère. Après de nombreux essais, 1% en masse de stabilisant a été jugé convenable pour stabiliser le polypropylène étudié, sa viscosité ne diminuant ensuite que de 0.4%/heure pour un essai de 17 heures.

Le polybutène, stable à la température ambiante, est toutefois très sensible à une variation de la température. Un bon contrôle de la température est donc nécessaire. La température mesurée de l'ARES a été vérifiée avec un thermomètre sensible et un écart de 1.2°C a été mesuré à 25°C. La température corrigée est prise en compte lors des essais mais elle peut toujours varier avec la température du laboratoire. Celle-ci est toujours gardée en dessous de 20°C, pour minimiser les changements de température dans le rhéomètre. Dans ces conditions contrôlées la variation de la température reste de l'ordre de 0.1°C/heure, ce qui est satisfaisant.

Le fluide de Boger constitué d'un solvant volatil (du kérosène) et de longues chaînes de polyisobutène pose des problèmes d'ordre pratique de la préparation

jusqu'aux mesures rhéologiques. Afin de réduire la volatilisation du solvant lors de la préparation du fluide de Boger ainsi que pour éviter toute dégradation thermique des longues chaînes de polymère (PIB), le mélange a été effectué à la température ambiante dans un récipient fermé avec un mélangeur à faible vitesse de rotation. Le fluide a été ensuite conservé dans un récipient hermétiquement fermé, à une température d'environ 5°C. L'incorporation des fibres dans la matrice a été effectuée manuellement à l'aide d'une spatule pour éviter toute dégradation des chaînes longues de polymère ainsi que celle de la longueur des fibres. Pour éviter l'évaporation du solvant lors des essais, une mince couche d'huile de silicone de faible viscosité a été appliquée au bord des disques concentriques du rhéomètre.

7.2. Effet de la sédimentation des fibres

Les expériences effectuées dans cette étude peuvent durer longtemps. Il est donc nécessaire de tenir compte de la sédimentation des fibres au cours des essais. Le temps nécessaire pour qu'ait lieu la sédimentation des fibres verticales sur leur longueur a été calculé à l'aide de la formule suivante : $\tau_s = 8\mu L/\Delta\rho g d^2(\ln 2r - 0.72)$ (Chaouche et Koch 2000). τ_s représente le temps de sédimentation, μ la viscosité de la matrice, L, D et r sont respectivement la longueur moyenne, le diamètre et le rapport de forme des fibres. $\Delta\rho$ représente la différence entre les masses volumiques des fibres et de la matrice. Le temps de sédimentation des fibres de verre dans le polypropylène fondu (à 200°C) est de l'ordre de 48 jours, tandis que pour les mêmes fibres, il diminue jusqu'à 1 et 2 heures dans le fluide de Boger et le polybutène, respectivement. Afin de minimiser l'effet de sédimentation, les expériences rhéologiques sont effectuées dans une période plus courte que le temps de sédimentation des suspensions. Les suspensions ont été mélangées avant toute mesure rhéologique.

7.3. Effet de paroi

Le rapport entre l'entrefer de la géométrie du rhéomètre et la longueur des fibres joue un rôle majeur dans le comportement rhéologique mesuré. Pour éliminer les effets liés aux parois, en sachant que la longueur nominale des fibres est de 500 µm et la longueur moyenne mesurée est de 300 µm, un rapport de 3:1 a été respecté soit un entrefer de 1.4 à 1.5 mm.

7.4. Effet du conditionnement des échantillons

L'orientation initiale des fibres dans les échantillons moulés de polypropylène est aléatoire et plus ou moins reproductible d'un échantillon à l'autre. Cette reproductibilité ne peut être atteinte dans les échantillons fluides de fibres (le cas du polybutène et du fluide de Boger). C'est pourquoi le tout premier essai effectué sur les suspensions fluides de fibres est considéré comme un conditionnement de l'échantillon. Seulement les essais suivants peuvent être exploitables.

L'orientation initiale des fibres dans l'échantillon affecte la grandeur et la forme des pics de viscosité et de contraintes normales. Le pré-cisaillement ou le conditionnement des échantillons en cisaillement oscillatoire comme en continu changent l'orientation initiale et les contacts entre les fibres. Dans un essai en cisaillement continu, la déformation de l'échantillon influence l'orientation des fibres. Celles-ci deviennent alignées à une grande déformation. Dans un essai en régime dynamique, la fréquence et l'amplitude de la déformation imposée influencent l'orientation et les interactions entre les fibres. Avec une grande déformation, les fibres ont plus de chance de s'orienter et une grande fréquence accélère cette orientation. Pour de petites amplitudes de déformation, les fibres perdent contact sans s'orienter dans une direction préférentielle. Toutefois le comportement des suspensions de fibres en régime dynamique est très complexe et mérite une étude approfondie.

7.5. Problème non-résolu du rhéomètre

Lors des essais consécutifs transitoires avec l'ARES dans les deux sens de cisaillement (dans le sens trigonométrique et le sens opposé) sur un même échantillon, les valeurs de contraintes normales du régime établi ne se superposent pas dans un sens et dans l'autre. Ce problème existe pour un fluide simple comme un polybutène et devient plus perceptible pour des systèmes complexes comme des suspensions de fibres. Pour trouver l'origine de ce problème, différents polybutènes de haute viscosité et un fluide de Boger ont été utilisés. Le parallélisme et la coaxialité des plateaux ont été vérifiés avec une précision de 2 μm. La vitesse du moteur dans les deux sens a également été vérifiée. De nombreux essais ont été effectués avec des capteurs de pression ayant différentes sensibilités. La différence entre les valeurs de contraintes normales en régime établi dans les deux sens de cisaillement diminuent avec des capteurs plus sensibles mais elle ne disparaît pas. Finalement, nous avons adopté pour les valeurs obtenues par les cisaillements effectués dans le sens opposé du sens trigonométrique et seulement les résultats des cisaillements inversés effectués dans ce sens ont été utilisés.

7.6. Comportement transitoire des suspensions de fibres

Après avoir établi les conditions appropriées, des mesures en rhéométrie ont été effectuées. À l'aide des résultats obtenus en rhéométrie, et également à l'aide de la microscopie optique couplée avec un rhéomètre à contraintes imposées (voir les annexes), le comportement des suspensions de fibres a pu être expliqué.

Les suspensions de fibres montrent des pics de viscosité et de contraintes normales dans les essais en démarrage qui sont dus aux effets de l'orientation des fibres dans le sens de l'écoulement. À l'aide des suspensions de fibres dans une matrice newtonienne, nous avons pu observer que lors des essais consécutifs effectués dans le même sens que celui du précédent, à une faible vitesse de déformation, la viscosité montre un pseudo-plateau avant de rejoindre le plateau du régime établi. Ce pseudo-plateau disparaît pour de plus hautes vitesses, pour des suspensions semi-diluées de fibres

ainsi que pour des suspensions dans un polypropylène et un fluide de Boger. Dans les essais consécutifs effectués dans le sens opposé que celui du précédent, la viscosité atteint un pseudo-plateau avant le pic de retour, pour des suspensions de fibres avec différentes natures de matrice. Le pseudo-plateau est au même niveau que celui obtenu dans l'essai successif dans le même sens de cisaillement. La différence de contraintes normales passe par des valeurs minimales, puis un faible pic positif avant le plateau du régime établi.

Dans un cisaillement simple transitoire, les fibres commencent à bouger et suivent l'écoulement dû aux forces hydrodynamiques. Dans une suspension semi-diluée, les fibres tournent avec des périodes plus ou moins longues dépendant du rapport de forme et de la concentration des fibres. Dans une suspension concentrée, due à la présence des fibres voisines et des effets d'encombrement, les fibres restent orientées plus longtemps dans la direction de l'écoulement. Les fibres alignées forment une structure cristalline avec une plus faible résistance à l'écoulement. Lors d'un essai consécutif immédiat dans le même ou le sens opposé de celui du précédent, cette plus faible résistance à l'écoulement explique le pseudo-plateau observé au début de chaque expérience dans les deux sens de cisaillement. La structure dense de fibres alignées pour des suspensions concentrées devient moins dense pour des suspensions semi-diluées pour disparaître pour les concentrations les plus faibles. C'est pourquoi le pseudo-plateau tend à disparaître pour des suspensions semi-diluées.

Lors des essais consécutifs immédiats dans le sens opposé, le réseau de fibres alignées s'écroule au niveau du pic de retour de la viscosité où la plupart des fibres commencent à basculer dans le sens opposé. La différence de contraintes normales diminue et passe par un minimum qui, selon la nature de la matrice, peut avoir des valeurs négatives ou positives. Cette diminution de différences de contraintes normales est due à la présence de la structure des fibres alignées qui agit comme une structure nématique de cristaux liquides avec des différences de contraintes normales négatives.

En donnant assez du temps à la suspension de fibres alignées, cette structure disparaît, de façon différente suivant la nature de la matrice. Pour une matrice élastique, (le fluide de Boger), la recouvrance des chaînes polymériques entraînent les fibres, et ces dernières perdent leur orientation. Dans un essai consécutif avec un long délai, la viscosité montre un pic similaire en amplitude au premier pic de viscosité, à une même déformation. Avec une matrice newtonienne caractérisée par une très faible élasticité, la recouvrance des chaînes étant alors très faible, les fibres ne perdent leur orientation que partiellement. Dans un essai consécutif avec un délai assez grand, la viscosité passe par un maximum avec une amplitude beaucoup plus faible que le premier pic de viscosité, à une même déformation. Ce pic ne peut être observé que pour des concentrations élevées de fibres. L'allure et l'amplitude des pics dépendent du taux de fibres, de la nature de la matrice, des conditions de pré-cisaillement ainsi que du délai entre les essais consécutifs.

CHAPITRE VIII – CONCLUSIONS

Notre projet apporte une contribution à la rhéologie des suspensions non diluées de fibres courtes, que ce soit au niveau de la mesure, de la compréhension et de la description de ces systèmes.

L'originalité du projet est décrite par ces grandes lignes :

- Caractérisation rhéologique de suspensions de fibres pour différents types de matrice, soit un fluide newtonien, un fluide de Boger et une matrice viscoélastique, essentiellement à l'aide d'essais transitoires consécutifs dans deux directions opposées de l'écoulement en cisaillement.
- Proposition de deux modèles rhéologiques afin de décrire le comportement rhéologique des suspensions non-diluées de fibres.

Un polypropylène chargé de différents taux de fibres de verre courtes a été étudié en rhéométrie de disques concentriques, à l'aide des essais transitoires consécutifs dans les deux directions de cisaillement. Quelque soit la concentration de fibres, la viscosité transitoire (en fluage comme en démarrage) et également la différence de contraintes normales exhibent un pic avant de se stabiliser au plateau du régime stationnaire. Le pic est dû à la présence des fibres. Au départ, les fibres ont une orientation aléatoire, et sous un écoulement en cisaillement elles s'orientent dans la direction de l'écoulement.

En arrêtant l'essai pour le reprendre immédiatement dans le même sens que celui du précédent, les fonctions du matériau rejoignent rapidement le plateau du régime stationnaire. Les fibres déjà orientées dans la direction de l'écoulement, suivent l'écoulement dans le second essai.

En reprenant l'essai dans le sens opposé de celui du précédent, la viscosité augmente, atteint un pseudo plateau avant de passer par un pic plus petit à une déformation plus élevée que le premier pic de viscosité, pour rejoindre finalement le

plateau du régime stationnaire. La différence de contraintes normales est initialement négative, puis elle augmente, passe par un pic plus petit que celui du premier essai, et rejoint le plateau du régime stationnaire. La plupart des fibres orientées dans le sens opposé basculent pour se réorienter dans la nouvelle direction de l'écoulement. Ce basculement des fibres est à l'origine de l'apparition du petit pic que nous avons nommé « le pic de retour ».

Ce comportement complexe des composites à fibres en régime transitoire a été décrit qualitativement par le modèle de Folgar et Tucker (1984) et l'équation de Lipscomb (1987). L'orientation prédite des fibres est plus rapide que dans la réalité. Le modèle a été modifié de façon empirique par l'ajout d'un paramètre de glissement afin de ralentir le mouvement des fibres. En appliquant ce modèle, une bonne corrélation a été obtenue entre les données des simulations et les résultats expérimentaux.

Pour mieux comprendre l'effet de la présence des fibres dans des milieux moins complexes que le polypropylène viscoélastique, la matrice a été remplacée par une matrice newtonienne (un polybutène) et une matrice élastique avec une viscosité constante pour la gamme de taux de cisaillement étudiée (fluide de Boger).

La viscosité établie des suspensions de fibres dans une matrice newtonienne augmente avec le taux de fibres et leur comportement reste newtonien. La différence de contraintes normales établie mesurée est une fonction linéaire du taux de cisaillement. Dans un fluide de Boger, la viscosité des suspensions de fibres augmente également avec le taux de fibres, mais un comportement rhéofluidifiant a été constaté, qui devient plus prononcé avec le taux de fibres. La différence de contraintes normales de ces suspensions reste une fonction quadratique du taux de cisaillement et dépend de la matrice utilisée.

Comme dans le cas du polypropylène fibres courtes, ces deux types de suspensions modèles de fibres montrent des pics de viscosité et de contraintes normales dans les essais en démarrage. Pour les essais consécutifs effectués dans le sens opposé à celui du précédent, la viscosité atteint un pseudo-plateau avant le pic de retour. Le

pseudo-plateau a été également repéré pour une suspension concentrée de fibres dans du polybutène, à une vitesse de déformation faible, dans l'essai successif dans le même sens opposé de cisaillement. La différence de contraintes normales passe par des valeurs minimales, puis un faible pic positif avant le plateau du régime établi. Le pseudo-plateau de la viscosité ainsi que le minimum de la différence de contraintes normales ont été attribués à la structure transitoire des fibres alignées. En donnant assez de temps à une suspension de fibres alignées, cette structure disparaît, selon la nature et la recouvrance de la matrice. La recouvrance des chaînes polymériques entraînent les fibres, et ces dernières perdent totalement leur orientation pour un fluide de Boger ou partiellement pour le polybutène.

Un modèle a été développé par Grmela *et al.* (2003) pour modifier d'une façon plus élégante le modèle de Jeffery. Ce modèle a été défini pour des suspensions non-diluées et peut tenir compte explicitement des interactions fibre-fibre dans l'équation d'évolution. Le moment angulaire et l'inertie effective des fibres ont été introduits dans le modèle afin de ralentir le mouvement des fibres. Ce modèle peut définir qualitativement le comportement transitoire des suspensions de fibres dans une matrice newtonienne, mais il entraîne un fort comportement rhéofluidifiant et des contraintes normales qui ne sont pas fonction du taux de cisaillement. Ce modèle a donc été modifié en remplaçant son équation constitutive par celle de Lipscomb (1987).

Les modèles modifiés de Folgar et Tucker (1984) et de Jeffery généralisé (Grmela *et al.* 2003) utilisé avec l'équation de Lipscomb (1987) prédisent correctement le comportement rhéologique des suspensions de fibres dans un fluide newtonien. Les pics de viscosité et de contraintes normales sont convenablement décrits, surtout dans le cas du modèle de Folgar et Tucker utilisé avec un C_I petit et un λ plus grand que l'unité. Ces pics peuvent être également prédits correctement par le modèle de Jeffery généralisé mais au prix de l'application de plusieurs paramètres d'ajustement.

PERSPECTIVE

Ce travail devrait être continué essentiellement sur les points suivants :

- En sachant que toute information supplémentaire sur le comportement rhéologique des suspensions aidera à établir un modèle les décrivant correctement, sur le plan expérimental il serait intéressant de :

– Étudier l'effet du délai entre des essais consécutifs transitoires sur les composites de polymères moins dégradables et avec une plus faible viscosité que le polypropylène (par exemple : le polystyrène). La stabilité thermique est importante pour des essais de très longue durée, et une faible viscosité est importante pour mettre en évidence les effets dus à la présence des fibres.
– Essayer de trouver des matériaux avec lesquels les essais puissent s'effectuer à une même vitesse de cisaillement pour que l'on puisse comparer les effets de la matrice d'une façon plus quantitative. Dans ce travail, la gamme de la vitesse de cisaillement est restreinte. Une vitesse de cisaillement de 0.1 s^{-1} pour le polypropylène fondu donne des résultats exploitables (à une vitesse plus grande l'échantillon peut être expulsé), tandis que cette vitesse se situe à la limite inférieure de la gamme de vitesse de cisaillement applicable (0.1 – 10 s^{-1}) pour les fluides. À cause de la sensibilité des capteurs, à des plus faibles vitesses (0.1 s^{-1}), les résultats obtenus avec beaucoup de bruits sont peu exploitables.
– Utiliser une géométrie cône-plan avec une cavité au milieu du plateau inférieur (Zarraga *et al.* 2000) pour éviter toute accumulation de fibres dans l'entrefer de la géométrie (le problème des suspensions de fibres avec un cône-plan conventionnel) et avoir une vitesse de cisaillement constante dans la géométrie (le problème avec des disques concentriques). Grâce à une pareille géométrie, la première différence de contrainte normale pourrait être mesurée et en utilisant les résultats obtenus avec les disques concentriques, la seconde différence de contrainte normale pourrait être calculée.

- Caractériser le comportement rhéologique des systèmes chargés de fibres est complexe en régime dynamique. D'après les résultats obtenus, un cisaillement oscillatoire avec une faible déformation imposée contribue à une perte de contact entre les fibres pour un échantillon ayant des fibres réparties de façon aléatoire. Pour un échantillon avec des fibres alignées où les contacts entre les fibres sont moins importants, la viscosité augmente. Une étude plus approfondie est nécessaire pour comprendre le phénomène en fonction de l'orientation initiale des fibres.
- Caractériser le comportement des suspensions des fibres dans un écoulement radial sous un « squeezing flow ».
- Caractériser le comportement des suspensions de fibres dans un écoulement orthogonal en régime continu et dynamique. Ce type d'écoulement peut également donner des informations intéressantes sur l'orientation des fibres et les interactions entre elles.

• Sur la partie théorique :

- Les contacts entre les fibres (les interactions entre elles) dans un milieu non-dilué empêchent le mouvement des fibres. Donc les fibres tournent et s'orientent plus difficilement dans un milieu non-dilué mais une fois les fibres orientées, elles restent orientées plus longtemps. Il serait donc utile d'introduire une déformation non-affine aux termes convectifs afin de ralentir le mouvement des fibres dans les modèles basés sur le modèle de Jeffery.
- Dans le modèle de Folgar et Tucker (1984), le terme dissipatif est une fonction de la vitesse de déformation. Le couplage de ce modèle avec le modèle de Lipscomb (1987) prédit un comportement newtonien des suspensions de fibres. Dépendamment du taux et le rapport de forme des fibres, le comportement de ces suspensions peut devenir rhéofluidifiant. En donnant un exposant inférieur à l'unité à la vitesse de déformation dans le terme dissipatif, nous pourrions contrôler le degré du comportement rhéofluidifiant des suspensions de fibres dans des milieux newtoniens. Cette puissance peut être une fonction du taux de fibres et des propriétés intrinsèques des fibres.

- Dans un modèle basé sur celui de Jeffery, comme le modèle de Folgar et Tucker, la recouvrance des suspensions ne peut pas être prédite à cause de la vitesse de déformation présente dans le terme dissipatif. Comme cette recouvrance n'est pas due à la présence des fibres mais à la nature de la matrice, il serait donc préférable d'utiliser un modèle adéquat décrivant le comportement de la matrice dans l'équation constitutive comme le proposent Ramazani *et al.* (2001) en tenant compte des interactions fibre-matrice.
- Dans le modèle généralisé de Jeffery, il est nécessaire de trouver une expression de l'énergie libre représentant correctement les suspensions de fibres non-browniennes et les interactions entre elles.

RÉFÉRENCES

ADVANI, S.G., TUCKER III, C.L. 1987. « The use of tensors to describe and predict fiber orientation in short fiber composites ». *Journal of Rheology*. 31 : 8. 751-784.

ADVANI, S.G., TUCKER III, C.L. 1990. « Closure approximations for three-dimensional structure tensors ». *Journal of Rheology*. 34 : 3. 367-386.

AÏT-KADI, A., GRMELA, M. 1994. « Modeling the rheological behavior of fiber suspensions in viscoelastic media ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 53. 65-81.

AÏT-KADI, A., RAMAZANI, A., GRMELA, M., ZOU, C. 1999. « "Volume preserving" rheological models for polymer melts and solutions using the GENERIC formalism ». *Journal of Rheology*. 43 : 1. 51-71.

AKAY, H.U., REIFSCHNEIDER, L.G. 1990. « Fiber orientation and warpage analysis of compression molded parts ». *Proceeding of the Annual ASM/ESD Advanced Composites Conference, Structural Composites-Design and Processing Technologies.* Detroit, Michigan. 243.

ALTAN, M.C., ADVANI, S.G., GÜCERI, S.I., PIPES, R.B. 1989. « On the description of the orientation state for fibre suspensions in homogeneous flows ». *Journal of Rheology*. 33 : 7. 1129-1155.

ATTANASIO, A., BERNINI, U., GALLOPPO, P., SERGE, G. 1972. « Significance of viscosity measurements in macroscopic suspensions of elongated particles ». *Transactions of the Society of Rheology*. 16 : 1. 147-154.

AUSIAS, G., AGASSANT, J.F., VINCENT, M. 1994. « Flow and fiber orientation calculations in reinforced thermoplastic extruded tubes ». *International Polymer Processing IX*. Munich : Hanser publishers. 1. 51-59.

AUSIAS, G., AGASSANT, J.F., VINCENT, M., LAFLEUR, P.G., LAVOIE, P.A., CARREAU, P.J. 1992. « Rheology of short glass fiber reinforced polypropylene ». *Journal of Rheology*. 36 : 4. 525-541.

AUSIAS, Gilles. 1991. « *Étude de l'extrusion de tubes en polymères thermoplastiques chargés de fibres de verre courtes* ». 173p. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

AZAIEZ, J., GUENETTE, R., AÏT-KADI, A. 1997. « Investigation of the abrupt contraction flow of fiber suspensions in polymeric fluids ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 73 : 3. 289-316.

BARBOSA, S.E., BIBBO, M.A. 2000. « Fiber motion and rheology of suspensions with uniform fiber orientation ». *Journal of Polymer Science B*. 38 : 13. 1788-1799.

BARBOSA, S.E., ERCOLI, D.R., BIBBO, M.A., KENNY, J.M. 1994. « Rheology of short-fiber composites: A systematic approach ». *Composite Structure*. 27 : 1-2. 83-91.

BARBOSA, S.E., KENNY, J.M. 1995. « Rheology of thermoplastic matrix short glass fiber composites ». *Annual Technical Conference – ANTEC, Conference proceedings*. 2. 3116-3122.

BARNES, H.A. 1995. « A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspension in viscometers: its cause, character, and cure ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 56 : 3. 221-251.

BATCHELOR, G.K. 1970. « The stress system in a suspension of force-free particles ». *Journal of Fluid Mechanics*. 41 : 3. 545-570.

BATCHELOR, G.K. 1971. « The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion ». *Journal of Fluid Mechanics*. 46. 813-829.

BATCHELOR, G.K. 1997. « The effect of Brownian motion on the bulk stress in a suspension of spherical particles ». *Journal of Fluid Mechanics*. 83 : 1. 97-117.

BAY R.S., TUCKER III C.L. 1992. « Stereological measurement and error estimates for three dimensional fiber orientation ». *Polymer Engineering and Science*. 32 : 4. 240-253.

BAY, Randy Scott. 1991. « *Fiber orientation in injection molded composites: A comparison of theory and experiment* ». 233p. Thèse de doctorat en génie mécanique, University of Illinois. Urbana-Champaign.

BECRAFRT, M.L., METZNER, A.B. 1992. « The rheology, fiber orientation, and processing behavior of fiber filled fluids ». *Journal of Rheology*. 36 : 1. 143-174.

BERIS, A.N., EDWARDS, B.J. 1990. « Poisson bracket formulation of viscoelastic flow equations of differential type: A unified approach ». *Journal of Rheology*. 34 : 4. 503-538.

BERIS, A.N., EDWARDS, B.J. 1994. *Thermodynamics of Flowing Systems with Internal Microstructure*. Oxford Univ. Press, Oxford.

BIBBO, M.A., ARMSTRONG, R.C. 1988. « Rheology of semi-concentrated fiber suspensions in Newtonian and non-Newtonian fluids ». *The Manufacturing Science of Composites*. American Society of Mechanical Engineers. New York: T.G. Gutowski. P. 105-118.

BIBBO, M.A., DINH, S.M., ARMSTRONG, R.C. 1985. « Shear flow properties of semi-concentrated fiber suspensions ». *Journal of Rheology*. 29 : 6. 905-930.

BINDING, D.M. 1988. « An approximate analysis for contraction and converging flows ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 27 : 2. 173-189.

BIRD R.B., ARMSTRONG, R.C., HASSAGER, O. 1987. *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics.* 2ème édition. Wiley Interscience.

BLAKENAY, W.R. 1966. « The viscosity of suspensions of straight rigid rods ». *Journal of Colloid and Interface Science.* 22. 324-330.

BOGER, D.V., BINNINGTON, R.J. 1977. « Separation of elastic and shear thinning effects in the capillary rheometer ». *Transactions of the Society of Rheology.* 21 : 4. 515-534.

BURGER, J.M. 1938. « On the motion of small particles of elongated form, suspended in a viscous liquid ». *Verh. K. Akad. Wet.* 16. 8-184.

CARREAU, P.J., DE KEE, D.C.R., CHHABRA, R.P. 1997. *Rheology of polymeric systems. Principles & applications.* 1ère édition. Munich : Hanser Publications. 520p.

CARREAU, P.J., SEPEHR, M., AUSIAS, G. 2002. « Rheological properties of concentrated fiber suspensions in polymers ». *Polymer Processing Society (PPS18).* Portugal.

CARTER, L.F., GODDARD, J.D. 1967. CA Rheological Study of Glass Fibers in a Newtonian Fluid ». National Aeronautics and Space Administration. NASA Report No. N67-30073.

CARTER, Leo Floyd. 1967. « *A Study of the Rheology of Suspensions of Rod-Shaped Particles in a Navier-Stokes Liquid* ». 121p. Thèse de doctorat, University of Michigan, Ann Arbor, MI.

CHAN, W.W., CHARRIER, J.M., VADNAIS, P. 1983. « Flow of short glass fiber filled thermoplastics in channels of circular or thin rectangular cross-section ». *Polymer Composites*. 4 : 1. 9-18.

CHAN, W.W., WHITE, J.L., OYANAGI, Y. 1978. « A fundamental study of the rheological properties of glass fiber reinforced polyethylene and polystyrene melts ». *Journal of Rheology*. 22 : 5. 507-524.

CHAOUCHE, M., KOCH, D.L. 2000. « Shear-thinning of suspensions of non-Brownian rigid fibres with adhesive contacts ». XIIIth International Congress on Rheology, Cambridge, UK.

CHARRIER, J.M., RIEGER, M. 1974. « Flow of short fiber-filled polymer melts ». *Fiber Science & Technology*. 7. 161-172.

CHEN, S., DOOLEAN, G.D. 1998. « Lattice Boltzmann Method for Fluid Flows ». *Ann. Rev. Fluid Mech.* 30. 329-364.

CHIBA, K., YASUDA, K., NAKAMURA, K. 2001. « Numerical solutions of fiber suspension flow through a parallel-plate channel by coupling flow field with fiber orientation distribution ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 99 : 2-3. 145-157.

CHRISTENSEN, G. 1981. « Measurement of the Rheological Properties of Glass Fibre Suspensions ». Département de génie chimique, Monash University, Melbourne, Vic.

CHUNG D.H., KWON T.H. 1999. « Improved orthotropic closure approximation for fiber orientation tensorial description ». *Polymer Processing Society (PPS15)*. Eindhoven University of Technology, Eindhoven, The Netherlands.

CHUNG D.H., KWON T.H. 2001. « Improved model of orthotropic closure approximation for flow induced fiber orientation ». *Polymer Composites* 22. 636-649.

CHUNG D.H., KWON T.H. 2002. « Invariant-based optimal fitting closure approximation for the numerical prediction of flow-induced fiber orientation ». *Journal of Rheology* 46 : 1. 169-194.

CINTRA, J.S., TUCKER III, C.L. 1995. « Orthotropic closure approximations for flow-induced fiber orientation ». *Journal of Rheology*. 39 : 6. 1095-1122.

COGSWELL, F.N. 1972. « Converging flow of polymer melts in extrusion dies ». *Polymer Engineering and Science*. 12 : 1. 64-73.

COHEN, C., CHUNG, B., STASIAK, W. 1987. « Orientation and rheology of rodlike particles with weak Brownian diffusion in a second-order fluid under simple shear flow ». *Rheologica Acta*. 26 : 3. 217-232.

COX, R.G., BRENNER, H. 1971. « The rheology of a suspension of particles in a Newtonian fluid ». *Chemical Engineering Science*. 26 : 1. 65-93.

CROWSON, R.J., FOLKES, M.J. 1980. « Rheology of short fiber reinforced thermoplastics and its application to injection molding EM dash. 2. The effect of material parameters ». *Polymer Engineering and Science*. 20 : 14. 934-940.

CROWSON, R.J., SCOTT, A.J., SAUNDERS, D.W. 1981. « Rheology of short glass fiber reinforced thermoplastics and its application to injection molding. 3. Use of a high shear rate capillary rheometer in the injection molding shear rate range ». *Polymer Engineering and Science*. 21 : 12. 749-754.

CZARNECKI, L., WHITE, J.L. 1980. « Shear flow properties, fiber damage, and mastication characteristics of aramide-glass and cellulose-fiber reinforced polystyrene melts ». *Journal of Applied Polymer Science*. 25. 1217-1244.

DINH, S.M., ARMSTRONG, R.C. 1984. « A Rheological Equation of State for Semiconcentrated Fiber Suspensions ». *Journal of Rheology*. 28 : 3. 207-227.

DLUGOGORSKI, B.Z., GRMELA, M., CARREAU, P.J., LEBON, G. 1994. « Rheology of Several Hundred Rigid Bodies ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 53. 25-64.

DOI, M. 1981. « Molecular dynamics and rheological properties of concentrated solutions of rodlike polymers in isotropic and liquid crystalline phases ». *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition.* 19 : 2. 229-243.

DORAISWAMY, D., METZNER, A.B. 1986. « The rheology of polymeric liquid crystals ». *Rheologica Acta.* 25 : 6. 580-587.

DORAISWAMY, D., MUJIMDAR, A.M., TSAO, I., BERIS, A.N., DANFORTH, S.C., METZNER, A.B. 1991. « The Cox-Merz rule extended: A rheological model for concentrated suspensions and other materials with yield stress ». *Journal of Rheology.* 35 : 4. 647-685.

DUCLOUX, R.M., VINCENT, M. AGASSANT, J.F., POITOU, A. 1992. « Simulation of compression moulging of long-glass-fibers-reinforced thermoplastics sheets ». *Polymer Composites.* 13. 30-37.

DZUY, N.Q., BOGER, D.V. 1983. « Yield stress measurement for concentrated suspensions ». *Journal of Rheology.* 27 : 4. 321-349.

ERICKSEN, J.L. 1960. « Transversally isotropic fluids ». *Kolloid Z.* 173. 117.

ERICSSON, K.A., TONK, A., LOUBET, J-L., MAZUYER, D., GEORGES, E., SIDOROFF, F. 1996. « Rheology and friction of compressed polymer layers absorbed on solid surfaces ». *Journal of Physics II.* 6. 57-76.

EVANS, D.J., MORRISS, G.P. 1990. « Statistical Mechanics of Nonequilibrium Liquids ». Academic Press, New York.

EVANS, J.G. 1975a. « *The flow of a suspension of force-free rigid rods in a Newtonian fluid* ». Thèse de doctorat, University of Cambridge.

EVANS, J.G. 1975b. « The effect of non-Newtonian properties of a suspension of rod-like particles on flow fields ». dans: Theoretical Rheology, éditeurs: J.F. Hutton, J.R.A. Pearson, K. Walters (Halstead Press, New York). 224-232.

FAN, X., PHAN-THIEN, N., ZHENG, R. 1998. « A direct simulation of fibre suspensions ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 74 : 1-3. 113-135.

FEREC J., SEPEHR M., AUSIAS G., CARREAU P.J. 2003. « Écoulement d'un polymère chargé de fibres courtes dans une géométrie plan-plan ». *Groupe Français de Rhéologie (GFR2003)*. Brest, France. 243-244.

FERRY, J.D. 1970. « Viscoelastic properties of polymer ». John Wiley & Sons. 3ème édition.

FISHER G., EYERER P. 1988. « Measuring spatial; orientation of short fiber reinforced thermoplastics by image analysis ». *Polymer Composites*. 9 : 4. 297-304.

FOLGAR, F., TUCKER III, C.L. 1984. « Orientation behavior of fibers in concentrated suspensions ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 3 : 2. 98-119.

FORGACS, O.L., MASON, S.G. 1959. « Particle motions in sheared suspensions IX. Spin and deformation of threadlike particles ». *Journal of Colloid Science*. 14. 457-472.

FRIEDL, C., BROUWER, R. 1991. « Fibre orientation prediction ». *Annual Technical Conference, ANTEC, Conference Proceedings*. 37. 326-329.

GANINI, E., POWELL, R.L. 1986. « Rheological properties of rodlike particles in a Newtonian and non-Newtonian fluid ». *Journal of Rheology*. 30 : 5. 995-1013.

GAY, J.G., BERNE, B.J. 1981. « Modification of the Overlap Potential to mimic a linear Site-Site Potential ». *Journal of Chemical Physics.* 74 : 6. 3316-3319.

GHOSH, T. 1993. « *Rheological modeling of complex polymeric fluids* ». 199p. Thèse de doctorat en génie chimique, École Polytechnique de Montréal.

GHOSH, T., GRMELA, M., CARREAU, P.J. 1995. « Rheology of short fiber filled thermoplastics ». *Polymer Composites.* 16 : 2. 144-153.

GIBSON, A.G., McCLELLAND A.N. 1986. « Fibres reinforced composites ». University of Liverpool, Inst. Mech. Ingrs. London. paper 32. 99.

GIBSON, A.G., TOLL, S. 1999. « Mechanics of the squeeze flow of planar oriented suspensions ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 82 : 1. 1-24.

GIESEKUS, H. 1962. « Elastico-viscous fluids displaying a large normal stress component in steady flow ». *Rheologica Acta.* 2 : 1. 50-62.

GIESEKUS, H. 1985. « Constitutive equations for polymer fluids based on the concept of configuration-dependent molecular mobility: A generalized mean-configuration model ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 17 : 3. 349-372.

GIVLER R.C., CROCHET M.J., PIPES R.B. 1983. « Numerical prediction of fiber orientation in dilute suspensions ». *Journal of Composite Materials.* 17. 330-343.

GODDARD, J.D. 1978. « Tensile behavior of power-law fluids containing oriented slender fibers ». *Journal of Rheology.* 22 : 6. 615-622.

GOETTLER L.A., LAMBRIGHT A.J., LEIB R.I., DIMAURO P.J. 1981. « Extrusion-shaping of curved hose reinforced with short cellulose fibers ». *Rubber Chemical & Technology.* 54. 277-301.

GOETTLER L.A., LEIB R.I., LAMBRIGHT A.J. 1979. « Short fiber reinforced hose – A new concept in production and performance ». *Rubber Chemical & Technology*. 52. 838-863.

GOTO, S., NAGAZONO, H., KATO, H. 1986a. « The flow behavior of fiber suspensions in Newtonian fluids and polymers solutions. I. Mechanical properties ». *Rheologica Acta*. 25 : 3. 119-129.

GOTO, S., NAGAZONO, H., KATO, H. 1986b. « The flow behavior of fiber suspensions in Newtonian fluids and polymers solutions. II. Capillary flow ». *Rheologica Acta*. 25 : 3. 246-256.

GRAHAM, M.D. 1995. « Wall slip and the nonlinear dynamics of large amplitude oscillatory shear flows ». *Journal of Rheology*. 39 : 4. 697-712.

GREENE, J.P., WILKES, J.O. 1995. « Steady-state and dynamic properties of concentrated fiber-filled thermoplastics ». *Polymer Engineering and Science*. 35 : 21. 1670-1681.

GRMELA M., SEPEHR M., CARREAU P.J., AUSIAS G., LAFLEUR P.G., « Effective inertia in the advection of fibers ». soumis au *Journal of Rheology*. (2003).

GRMELA, M. 1984. « Particle and Bracket Formulations of Kinetic Equations ». *Contemporary Math*. 28, 125-132.

GRMELA, M. 1985. « Stress Tensor in Generalized Hydrodynamics ». *Physics Letters. A*. 111 : 1. 41-44

GRMELA, M. 1986. « Bracket formulation of diffusion-convection equations ». *Physica D*. 21 :2. 179-212.

GRMELA, M. 1990. « Polymer Rheology and Processing ». Éditeurs: Collyer, A.A., Utracki, L.A. Elsevier Applied Science, London.

GRMELA, M. 1993. « Coupling between Microscopic and Macroscopic Dynamics in NEMD ». *Physics Letters A.* 174 : 1. 59-65.

GRMELA, M. 2002. « Reciprocity Relations in Thermodynamics ». *Physica A.* 309. 304-328.

GRMELA, M., AÏT-KADI, A., LAFLEUR, P.G. 1998. « Suspensions of fibers in viscoelstic fluids: Rheology ». *Journal of Chemical Physics.* 109 : 16. 6973-6981.

GRMELA, M., CARREAU, P.J. 1987. « Conformation tensor rheological models ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 23. 271-294.

GRMELA, M., DLUGOGORSKI, B.Z. 1996. « Hamiltonian Modeling of Liquid Crystal Polymers and Blends ». *Rheology and Processing of Liquid Crystal Polymers.* Edition: Acierno, D., Collyer, A.A. Chapman & Hall.

GRMELA, M., LAFLEUR, P.G. 1998. « Kinetic theory and hydrodynamics of rigid body fluids ». *Journal of Chemical Physics.* 109 : 16. 6956-6972.

GRMELA, M., LY, C. 1987. « Shear flow induced structural changes in polymeric liquid crystals ». *Physics Letters A.* 120 : 6, 281-285.

GRMELA, M., OETTINGER, H.C. 1997. « Dynamics and Thermodynamics of Complex Fluids: 1 Development of a General Formalism ». *Physics Review E.* 56 : 6. 6620-6632.

GUÉNETTE, R., ZINE, A., FORTIN, A., CARREAU, P.J., GRMELA, M. 1992. « Simulation of viscoelastic flows using a conformation tensor model ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 45 : 2. 187-208.

HAAN, J.J., STEIF, P.S. 1998. « Particle-phase pressure in a slow shearing flow based on the numerical simulation of a planar suspension of rough contacting cylinders ». *Journal of Rheology*. 42 : 4. 891-916.

HAN, C.D., SANDFORD, C., YOO, H.J. 1978. « Effects of titanate coupling agents on the rheological and mechanical properties of filled polyolefins ». *Polymer Engineering and Science*. 18 : 11. 849-854.

HAND, G.L. 1961. « A theory of dilute suspensions ». *Arch. Rat. Mech. Anal.* 7. 81-86.

HAND, G.L. 1962. « A theory of anisotropic fluids ». *Journal of Fluid Mechanics*. 13. 33-46.

HANSELMAN, D., LITTLEFIELD, B. 2001. « Mastering MatLab 6 – A comprehension tutorial and reference ». Upper Saddle River, New Jersey. Prentice Hall Inc.

HARLEN, O.G., KOCH, D.L. 1997. « Orientational drift of a fibre suspended in a dilute polymer solution during oscillatory shear flow ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 73 : 1. 81-93.

HINCH, E.J., LEAL, L.G. 1972. « The effect of Brownian motion on the rheological properties of a suspension of non-spherical particles ». *Journal of Fluid Mechanics*. 52 : 4. 683-712.

HINCH, E.J., LEAL, L.G. 1973. « Time-dependent shear flows of a suspension of particles with weak Brownian rotations ». *Journal of Fluid Mechanics*. 57 : 4. 753-767.

HINCH, E.J., LEAL, L.G. 1975. « Constitutive equations in suspension mechanics, Part 1. General formulation ». *Journal of Fluid Mechanics*. 71 : 3. 481-495.

JEFFERY, G.B. 1922. « The motion of ellipsoidal particles immersed in a viscous fluid ». *Proc. Roy. Soc. London, Ser.* A 102. 161-179.

KAMAL, M.R., MUTEL, A.T. 1985. « Rheological properties of suspensions in Newtonian and non-Newtonian fluids ». *Journal of Polymer Engineering*. 5: 4. 293-382.

KAMAL, M.R., MUTEL, A.T. 1989. « The prediction of flow and orientation behavior of short fiber reinforced melts in simple flow systems ». *Polymer Composites*. 10 : 5. 337-343.

KATAOKA, T., KITANO, T., SASAHARA, M., NISHIJIMA, K. 1978. « Viscosity of particles filled polymer melts ». *Rheologica Acta*. 17 : 2. 149-155.

KIM, J.K., SONG, J.H. 1997. « Rheological properties and fiber orientations of short fiber-reinforced plastics ». *Journal of Rheology*. 41 : 5. 1061-1085.

KIRKWOOD, J.G. 1967. *Documents in Modern Physics*. éditeur: Auer, P.L. Gordon and Breach, N.Y.

KITANO, T., KATAOKA, T. 1981a. « The rheology of suspensions of vinylon fibers in polymer liquids. I. Suspensions in silicone oil ». *Rheologica Acta*. 20 : 4. 390-402.

KITANO, T., KATAOKA, T. 1981b. « The rheology of suspensions of vinylon fibers in polymer liquids. II. Suspensions in polymer solutions ». *Rheologica Acta*. 20 : 4. 403-415.

KITANO, T., KATAOKA, T., NAGATSUKA, Y. 1984a. « Dynamic flow properties of vinylon and glass fiber reinforced polyethylene melts ». *Rheologica Acta*. 23 : 4. 408-416.

KITANO, T., KATAOKA, T., NAGATSUKA, Y. 1984b. « Shear flow rheological properties of vinylon and glass fiber reinforced polyethylene melts ». *Rheologica Acta*. 23 : 1. 20-30.

KITANO, T., KATAOKA, T., NISHIMURA, T., SAKAI, T. 1980. « Relative viscosities of polymer melts filled with inorganic fillers ». *Rheologica Acta.* 19 : 6. 764-769.

KITANO, T., KATAOKA, T., SHIROTA, T. 1981. « An empirical equation of the relative viscosity of polymer melts filled with various inorganic fillers ». *Rheologica Acta.* 20 : 2. 207-209.

KOLLI, V.G., POLLAUF, E.J., GADALA-MARIA, F. 2002. « Transient normal stress response in a concentrated suspension of spherical particles ». *Journal of Rheology.* 46 : 1. 321-334.

LAUN, H.M. 1984. « Orientation effects and rheology of short glass fiber-reinforced thermoplastics ». *Colloid & Polymer Science.* 262. 257-269.

LIPSCOMB G.G., KEUNINGS R., MARRUCCI G., DENN M.M. 1984. « A Continuum Theory for Fiber Suspensions ». *IXth International Congress on Rheology.* Acapulco, Mexico: B. Mena *et al.*, Elsevier. 2. 497-503.

LIPSCOMB, G.G. 1987. « *Analysis of suspension rheology in complex flows* ». 345p. Thèse de doctorat, University of California, Berkley.

LIPSCOMB, G.G., DENN, M.M., HUR, D.U., BOGER, D.V. 1988. « The flow of fiber suspensions in complex geometries ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 26 : 3. 297-325.

MAIER, W., SAUPE, A. 1958. « Eine einfache molekulare theorie des nematischen kristallinflussigen zustandes ».*Z. Naturforschung A.* 13. 564-566.

MAIER, W., SAUPE, A. 1959. « Eine einfache molekular-statistische Theorie der nematischen kristallinflüssigen Phase Teil I ».*Z. Naturforschung A.* 14A. 882-889.

MAIER, W., SAUPE, A. 1960. *Z. Naturforschung A.* 15A. 287-295.

MALAMATARIS, N., PAPANASTASIOU, T.C. 1991. « Closed-form material functions for semi-dilute fibre suspensions ». *Journal of Rheology*. 35 : 4. 449-464.

MARON, S.H., PIERCE, P.E. 1956. « Application of Ree-Eyring generalized flow theory to suspensions of spherical particles. » *Journal of Colloid Science*. 11. 80-95.

MARRUCCI, G., MAFFETTONE, P.L. 1989. « Description of the liquid crystalline phase of rodlike polymers at high shear rate ». *Macromolecules*. 22. 4076-4082.

MARRUCCI, G., MAFFETTONE, P.L. 1990. « Nematic phase of rodlike polymers. I. Prediction of transient behavior at high shear rates ». *Journal of Rheology*. 34 : 8. 1217-1230.

MARSDEN, J.E. 1992. *Lectures on Mechanics*. Cambridge Univ. Press, Cambridge.

MASON, S.G. 1954. « Fiber motions and flocculation ». *TAPPI*. 37 494-501.

MASON, S.G., MANLEY, R.S.J. 1956. « Particle motions in sheared suspensions: orientations and interactions of rigid rods ». *Proc. Roy. of Soc.* A 238. 117-131.

MATSUOKA, T., TAKABATAKE, J.I., INOUE, Y., TAKAHASHI, H. 1990. « Prediction of fiber orientation in injection molded parts of short-fiber-reinforced thermoplastics ». *Polymer Engineering And Science*, 30 : 16.

MESLIN, F., POITOU, A., CHINESTA, F. 1998. « Identification du comportement rhéologique de suspensions de fibres courtes ». *Groupe Française de Rhéologie (GFR1998)*. Biarritz, 12-14 Octobre, XVI : 1.

METZNER, A.B. 1985. « Rheology of suspensions in polymeric liquids ». *Journal of Rheology*. 29 : 6. 739-775.

MEYER, D., WAHREN, D. 1964. « On the elastic properties of three-dimensional fibre networks ». *Sven Papperstidn*. 67. 432-436.

MIGHRI, F., AJJI, A., CARREAU, P.J. 1997. « Influence of elastic properties on drop deformation in elongational flow ». *Journal of Rheology*. 41 : 5. 1183-1201.

MIGHRI, F., CARREAU, P.J. 1998. « Influence of elastic properties on drop deformation and breakup in shear flow ». *Journal of Rheology*. 42 : 6. 1477-1490.

MILLIKEN, W.J., GOTTLIEB, M., GRAHAM, A.L., MONDY, L.A., POWELL, R.L. 1989. « The viscosity volume fraction relation for suspensions of randomly oriented rods by falling ball rheometry ». *Journal of Fluid Mechanics*. 202. 271-232.

MILLIKEN, W.J., POWELL, R.L. 1994. « Short-fiber suspensions ». *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*, Ed: S.G. Advani. Elsevier Science B. V. 53-83.

MOBUCHON, C. 2002. « Propriétés rhéologiques en cisaillement et en élongation d'un polypropylène chargé de fibres de verre courtes » 153p. M. Sciences, École Polytechnique, Montréal.

MONDY, L.A., MORISSON, T.G., GRAHAM, A.L. 1990. « Measurements of the viscosities of suspensions of oriented rods using falling ball rheometry ». *International Journal of Multiphase Flow*. 16. 651-662.

MUTEL, A.T., KAMAL, M.R. 1986. « Characterization of the Rheological Behavior of Fiber-Filled Polypropylene Melts Under Steady and Oscillatory Shear Using Cone-and-Plate and Rotational Parallel Plate Rheometry ». *Polymer Composites*. 7. 283.

MUTEL, A.T., KAMAL, M.R. 1987. « Measurement of Fiber Orientation Distribution in Simple Flows of Fiber Reinforced Melts ». *SPE Technical Papers*. 732.

NARUMI, T., SEE, H., HONMA, Y., HASEGAWA, T., TAKAHASHI, T., PHAN-THIEN, N. 2002. « Transient response of concentrated suspension after shear reversal ». *Journal of Rheology*. 46 : 1. 295-305.

NEVES, N.M., PONTES, A.J., POUZADA, A.S. 2001. « Experimental validation of morphology simulation in glass fibre reinforced polycarbonate discs ». *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 20 : 6. 452-465.

NGUYEN, Q.D., BOGER, D.V. 1983. « Yield stress measurement for concentrated suspensions ». *Journal of Rheology*. 27 : 4. 321-349.

OETTINGER, H.C., GRMELA, M. 1997. « Dynamics and Thermodynamics of Complex Fluids; 2 Illustration of a General Formalism ». *Physical Review E*. 56. 6633-6655.

ONSAGER, L. 1949. « The effects of shapes on the interaction of colloidal particles ». *Annuals of the New York Academy of Sciences*. 51. 627-659.

PETRICH, M.P., CHAOUCHE, M., KOCH, D.L., COHEN, C. 2000a. « Oscillatory shear alignment of a Non-Brownian fiber in a weakly elastic fluid ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 91 : 1. 1-14.

PETRICH, M.P., KOCH, D.L. 1998. « Interaction between contacting fibers ». *Physics of Fluids*. 10 : 8. 2111-2113.

PETRICH, M.P., KOCH, D.L., COHEN, C. 2000b. « An experimental determination of the stress-microstructure relationship in semi-concentrated fiber suspensions ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 95 : 2. 101-133.

PHAN-THIEN, N. 1995. « Constitutive equation for concentrated suspension in Newtonian liquid ». *Journal of Rheology*. 39 : 4. 679-695.

PHAN-THIEN, N., FAN, X.J., TANNER, R.I., ZHENG, R. 2002. « Folgar-Tucker constant for a fibre suspension in a Newtonian fluid ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 103 : 3. 251-260.

PHAN-THIEN, N., GRAHAM, A.L. 1991. « A new constitutive model for fiber suspensions ». *Rheologica Acta.* 30 : 1. 44-57.

PIPES, R.B., COFFIN, D.W., SIMACEK, P. 1994. « Rheological behavior of collimated fiber thermoplastic composite materials ». *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing, Composite Material Series* (Elsevier, Amsterdam). 10. 85-126.

RAHNAMA, M., KOCH, D.L., SHAQFEH, E.S.G. 1995. « The effect of hydrodynamic interaction on the orientation distribution in a fiber suspension subject to simple shear flow ». *Physics of Fluids.* 7 : 3. 487-506.

RAMAZANI, A. 1999. « *Rheological behavior of thermoplastic composites: experiments and theoretical predictions* ». 221p. Thèse de doctorat en génie chimique, Université de Laval, Québec.

RAMAZANI, A., AÏT-KADI, A., GRMELA, M. 1997. « Rheological modeling of short fiber thermoplastic composites ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 73 : 3. 241-260.

RAMAZANI, A., AÏT-KADI, A., GRMELA, M. 2001. « Rheology of fiber suspensions in viscoelastic media: Experiments and model predictions ». *Journal of Rheology.* 45 : 4. 945-962.

RANGANATHAN, S. 1992. « *Mechanics of fiber-fiber interactions during the flow of non-dilute short fiber suspension* ». Thèse de doctorat en génie mécanique, University of Delaware, Newark, DE.

RANGANATHAN, S., ADVANI, S.G. 1990. « Characterization of orientation clustering in short-fiber composites ». *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 28. 2651-2672.

RANGANATHAN, S., ADVANI, S.G. 1991. « Fiber-fiber interactions in homogeneous flows of non-dilute suspensions ». *Journal of Rheology* 35 : 8. 1499-1522.

RAYLEIGH, L. 1945. *The Theory of Sound.* 2nd Edition. Vol. 1. New York, Dover.

ROUTH, E.J. 1960. *The elementary part of a treatise on the dynamics of a system of rigid bodies.* New York : Dover Publications. 443p.

SCHIEK, R.L., SHAQFEH, E.S.G. 1997. « Oscillatory shear of a confined fiber suspension ». *Journal of Rheology.* 41 : 2. 445-466.

SEPEHR, M., AUSIAS, G., CARREAU, P.J. 2003a. « Rheological properties of short fiber filled polypropylene in transient shear flow ». soumis au *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.*

SEPEHR, M., CARREAU, P.J., BAR, F., AUSIAS, G. 2002. « Comportement rhéologique d'un fluide modèle chargé de fibres courtes en cisaillement simple ». *Groupe Français de Rhéologie (GFR2002).* Saint - Etienne, France. 29-35.

SEPEHR, M., CARREAU, P.J., MOAN, M., AUSIAS, G. 2003b. « Rheological properties of short fiber model suspensions ». soumis au *Journal of Rheology.*

SERVAIS, C., MANSON, J.A.E. 1999. « The relationship between steady-state and oscillatory shear viscosity in planar randomly oriented concentrated fiber suspensions ». *Journal of Rheology.* 43 : 4. 1019-1031.

SERVAIS, C., MANSON, J.A.E., TOLL, S. 1999. « Fiber-fiber interaction in concentrated suspensions: Disperse fibers ». *Journal of Rheology.* 43 : 4. 991-1018.

SHAQFEH, E.S.G., FREDRICKSON, G.H. 1990. « The hydrodynamic stress in a suspension of rods ». *Physics of Fluids A.* 2 : 1. 7-24.

SHAQFEH, E.S.G., KOCH, D.L. 1990. « Orientation dispersion of fibers in extensional flows ». *Physics of Fluids A.* 2 : 7. 1077-1093.

SHULER, S.F., BINDING, D.M., PIPES, R.B. 1994. « Rheological behavior of two- and three-phase fiber suspensions ». *Polymer Composites*, 15 : 6. 427-435.

SOULOUMIAC, B. 1996. « *Étude rhéologique, modélisation et simulation numérique de l'écoulement des thermoplastiques chargés de fibres courtes* ». 196p. Thèse de doctorat en sciences et génie des matériaux, École Nationale Supérieure des Mines de Paris.

SUDARSHAN, E.C.G., MUKUNDA, N. 1974. « Classical Mechanics - Modern Perspectives ». Wiley, New York

SUNDARARAJAKUMAR, R.R., Koch, D.L. 1997. « Structure and properties of sheared fiber suspensions with mechanical contact ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 73 : 3. 205-239.

THIERY M. 1991. « Orientation des fibres dans les pièces injectées en polypropylène renforcé de fibres longues ». Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées en génie mécaniques, École Polytechnique de Montréal.

THOMASSET, J. 1994. « *Rhéologie du polypropylène fondu renforcé par des fibres de verre longues* ». 324p. Thèse de doctorat en génie chimique, École Polytechnique de Montréal.

THOMASSET, J., GRMELA, M., CARREAU, P.J. 1997. « Microstructure and rheology of polymer melts reinforced by long glass fibres: direct simulations ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 73 : 3. 195-203.

TOLL, S. 1993. « Note: On the tube model for fiber suspensions ». *Journal of Rheology.* 37 : 1. 123-125.

TOLL, S., ANDERSSON, P. O. 1993. « Microstructure of long- and short-fiber reinforced injection moulded polyamide ». *Polymer Composites*.14. 116-125.

TOLL, S., MANSON, J.A.E. 1994. « Dynamics of a planar concentrated fiber suspension with non-hydrodynamic interaction ». *Journal of Rheology*. 38 : 4. 985-1018.

TUCKER III, C.L. 1996. « Short fiber suspensions: progress and issues ». *XIIth International Congress on Rheology*. Québec. 582-585.

TUCKER III, C.L., ADVANI, S.G. 1994. « Processing of short-fiber systems ». *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. Éd : S.G. ADVANI, Elsevier Science B. V. 147-202.

TUCKER III, C.L., HUYNH, H.M. 2001. « Fiber orientation in short flow length parts: limitations of current predictions ». *Polymer Processing Society (PPS17)*. Montréal: P.G. Lafleur *et al.*

VERLEYE, V., DUPRET, F. 1994. « Numerical prediction of fiber orientation in complex injection molded parts ». *American Society of Mechanical Engineers, Material division (publication)*. MD. 49. *Advances in Computer-aided Engineering (CAE) of Polymer Processing*. 265-279.

VERWEYST, B.E. 1998. « *Numerical simulations of flow-induced fiber orientation in three dimensional geometries* ». Thèse de doctorat, University of Illinois at Urbana-Champaign, Urbana, IL.

VINCENT, M., DEVILERS, E., AGASSANT, J-F. 1997. « Fibre orientation calculation in injection moulding of reinforced thermoplastics ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 73 : 3. 317-326.

WETZEL, E.D., TUCKER III, C.L. 1999. « Area tensors for modeling microstructure during laminar liquid-liquid mixing ». *International Journal of Multiphase Flow.* 25 : 1. 35-61.

WHITE, J.L. 1979. « A plastic-viscoelastic constitutive equation to represent the rheological behavior of concentrated suspensions of small particles in polymer melts ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 5. 177-190.

YAMANE, Y., KANEDA, Y., DOI, M. 1994. « Numerical simulation of semi-dilute suspensions of rodlike particles in shear flow ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 54. 405-421.

ZARRAGA, I.E., HILL, D.A., LEIGHTON, D.T. 2000. « The characterization of the total stress of concentrated suspensions of noncolloidal spheres in Newtonian fluids ». *Journal of Rheology.* 44 : 2. 185-220.

ZIRNSAK, M.A., HUR, D.U., BOGER, D.V. 1994. « Normal stress in fibre suspensions ». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics.* 54. 153-193.

ANNEXE A - EFFECTIVE INERTIA IN THE ADVECTION OF FIBERS

M. Grmela *[1], *M. Sepehr* [1], *P.J. Carreau* [1], *G. Ausias* [2], *P.G. Lafleur* [1]

[1] *CRASP, Chemical Engineering Department, Ecole Polytechnique, PO Box 6079, Stn Centre-Ville, Montreal, QC, H3C 3A7, Canada*

[2] *LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de S^t Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France*

Abstract

Collective behavior of fibers in moderately concentrated suspensions is expressed through the concept of effective inertia. Rheological models involving this concept are derived, by using GENERIC, on three levels of description: (i) the level suitable for direct simulations, (ii) the level of kinetic theory, and (iii) the level on which only one or two tensors play the role of internal state variables. The models arising on the third level include as particular cases the Jeffery model and its extensions known from the literature. Rheological predictions are calculated only on the third level.

---

* Corresponding author; e-mail: miroslav.grmela@polymtl.ca

A.1. Introduction

Fiber-fiber interactions, both direct and those mediated by the medium in which the fibers are suspended, are expected to play an important role in determining rheological properties of moderately concentrated and concentrated suspensions. Jeffery's (1922) analysis does not take into account the fiber-fiber interactions. How can the Jeffery model be extended to higher concentrations? First, we realize that this question does not have a single answer. The extended theories may vary in dependence on the strategy taken to investigate it and on the amount of details involved in the investigation. In this paper we follow the strategy developed in one particle kinetic theory where the motion of only one fiber is followed explicitly and the influence of other fibers is taken into account by mean-field type interactions (as for example in the Vlasov kinetic theory of a gas composed of electrically charged particles) or mean-field type constraints (as for example in the reptation theory). In this paper we suggest to express the mean-field type interactions in a new way. The physical picture on which our considerations are based is the following. Due to the fiber-fiber interaction, the representative fiber whose motion we follow does not respond immediately to external forces applied on it. It behaves as having inertia. We do not mean the mechanical inertia caused by the mass of the fiber but an effective inertia brought about by the collective behavior of the fibers. How shall we express this physical picture in the governing equations?

There are essentially two different routes that can be followed. The point of departure on the first route is a detailed microscopic analysis of the processes involved. For example, this is the route that has been taken by Jeffery (1922) in his mathematical formulation of the motion of a single fiber suspended in a fluid. The investigations that follow the second route (a phenomenological route) begin with an overall framework for the governing equations that guarantees that their solutions agree with results of certain selected experimental observations of fundamental importance. The investigation then continues by filling the framework with a specific physical insight. Classical hydrodynamics is a well-known example of a theory derived by following the second

route. The overall structure is in this case the structure of local conservation laws (guaranteeing the conservations of the total mass momentum and energy). The process of filling the framework with the specific physical insight is called in this context a search for constitutive relations. The second route, with a different framework than the one used in the classical hydrodynamics, has also been followed for example by Hinch and Leal (1975) in their investigation of suspensions.

In this paper we take the second (i.e. the phenomenological) route on which the overall framework for the governing equations is the Hamiltonian framework introduced in Grmela (1984, 1986), Beris and Edwards (1994), Grmela and Oettinger (1997), Oettinger and Grmela (1997). The framework guarantees: (i) agreement with the fundamental conservation laws, (ii) compatibility with thermodynamics, and (iii) the compatibility with the Hamiltonian nature of the underlying microscopic dynamics.

In Section A.2 we derive equations governing the time evolution of a single fiber (both Jeffery's equation and its extension involving inertia), in Section A.3 we derive kinetic equations, again both the Jeffery kinetic equation and its extension involving inertia. Finally, in Section A.4, we discuss reduced descriptions in which states of the fibers are described only by certain moments of the one-fiber distribution function. Rheological predictions are presented in Section A.5.

A.2. Particle Description

Let $\mathbf{p}$ be a unit vector in the direction of the longer axis of the fiber and $\mathbf{m}$ the angular momentum of the fiber (in the coordinate system rotating with the fiber). In the absence of external forces, the time evolution of $(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ is governed by Hamilton's equations of rigid body dynamics (Sudarshan and Mukunda, 1974):

$$\frac{dp_i}{dt} = -(\mathbf{p}\times\boldsymbol{\omega})_i \tag{A.1}$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -(\mathbf{m}\times\boldsymbol{\omega})_i - \left(\mathbf{p}\times\frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}}\right)_i \tag{A.2}$$

where $i = 1, 2, 3$, $E(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ denotes the energy, $\boldsymbol{\omega} := \frac{\partial E}{\partial \mathbf{m}}$ is the angular velocity and $\times$ denotes the vector product (we recall that $(\mathbf{m}\times\boldsymbol{\omega})_i = \varepsilon_{ijk} m_j \omega_k$, $\boldsymbol{\varepsilon}$ is the alternating tensor, we use hereafter the convention that appearance of repeated indices means summation).

If the fiber is suspended in a fluid and the fluid is forced to flow, Eqs. (A.1) and (A.2) take the form:

$$\frac{dp_i}{dt} = -(\mathbf{p}\times\boldsymbol{\omega})_i - \frac{1}{2}(\mathbf{p}\times\boldsymbol{\zeta})_i \tag{A.3}$$

$$\frac{dm_i}{dt} = -(\mathbf{m}\times\boldsymbol{\omega})_i - \left(\mathbf{p}\times\frac{\partial E}{\partial \mathbf{p}}\right)_i - \frac{1}{2}(\mathbf{m}\times\boldsymbol{\zeta})_i - \Lambda^{(part)}(\omega_i + \frac{1}{2}\lambda\kappa_i) \tag{A.4}$$

where $\boldsymbol{\zeta}$ is the vorticity vector (i.e. $\zeta_i := \varepsilon_{ijk}\frac{\partial}{\partial r_j} v_k$, $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ is the imposed velocity field, $\mathbf{r}$ denotes the position vector); the vector $\boldsymbol{\kappa}$ is the simplest nontrivial vector of the same nature as angular momentum and vorticity that can be constructed from the symmetric velocity gradient $\dot{\gamma}_{ij}$ and vector $\mathbf{p}$, $\kappa_i := \varepsilon_{ijk} p_l p_k \dot{\gamma}_{jl}$; $\dot{\gamma}_{ij} := \frac{\partial}{\partial r_i} v_j + \frac{\partial}{\partial r_j} v_i$; $\Lambda^{(part)} > 0$ as well as λ are phenomenological parameters. In Jeffery's microscopic analysis, the parameter λ arises in as a specific expression involving dimensions of the fiber. This parameter will get its physical interpretation in the section A.2.2 in the context of Jeffery's theory. The parameter $\Lambda^{(part)}$ has a clear physical meaning: $\tau^{(part)} := \frac{1}{\Lambda^{(part)}}$ is the relaxation time of the angular momentum $\mathbf{m}$. If $\tau^{(part)} \to 0$ then there is no inertia in the motion of the fiber. On the other hand, if $\tau^{(part)}$ remains finite, the time evolution

experiences inertia. It is therefore in the parameter $\Lambda^{(part)}$ where in the effective inertia is expressed in the context of the particle description.

The influence of other fibers on the fiber with coordinates $(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ can be expressed by letting the energy E to depend also on the distribution function of the fibers. This will be discussed in Section A.3.

A.2.1. Derivation of Eqs. (A.3) and (A.4)

The second term on the right hand side of (A.3) and the third term on the right hand side of (A.4) express the influence of the imposed flow. In order to explain their origin, we recall first the more familiar setting in which $(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ is replaced by $(\mathbf{r}, \mathbf{u})$, where $\mathbf{r}$ is the position vector and $\mathbf{u}$ the momentum. In this case Eqs. (A.1) and (A.2) take the familiar form $\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial u_i}$, and $\frac{du_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial r_i}$; $E(\mathbf{r}, \mathbf{u})$ is the particle energy. If the particle is subjected to a flow ($\mathbf{v}(\mathbf{r})$ denotes the flow field) then these equations are modified and take the form $\frac{dr_i}{dt} = \frac{\partial E}{\partial u_i} + \frac{\partial v_k}{\partial r_i} r_k$, $\frac{du_i}{dt} = -\frac{\partial E}{\partial r_i} - \frac{\partial v_k}{\partial r_i} u_k$. It has been demonstrated in (Grmela 1993) that if we consider a system composed of the particle and the fluid (i.e. the state variables of such system are $(\mathbf{r}, \mathbf{u}, \mathbf{v}(\mathbf{r}))$) the above modified particle time evolution equations together with the standard nondissipative hydrodynamic equations in which the extra stress tensor is given by the Kirkwood expression (Kirkwood 1967) (i.e. the extra stress tensor is expressed in terms of the particle coordinates $\mathbf{r}, \mathbf{u}$) are together Hamilton's equations. In fact, the modified equation together with the Kirkwood expression for the extra stress tensor can be derived by requiring that the coupling of the nondissipative particle dynamics to the nondissipative hydrodynamics (both possessing the Hamiltonian structure) preserves the Hamiltonian structure of the equations. This is the essence of the derivation reported in (Grmela 1993).

Equations (A.3) and (A.4) (without the dissipative term) are the modified equations in the rigid body dynamics. They can be derived in exactly the same way as the equations discussed in the previous paragraph (i.e. as Hamilton's equations that couple the rigid body dynamics to hydrodynamics). The derivation is presented in Grmela and Dlugogorski (1996). Equations (A.3) and (A.4) have also been used in simulations in Dlugogorski *et al.* (1994) (the multiplicative factor 1/2 in the third term on the right hand side of (A.4) is incorrectly replaced in Dlugogorski *et al.* (1994) by the multiplicative factor 1).

The dissipative term, i.e. the fourth term on the right hand side of (A.4), is chosen in such a way that the kinetic theory version of Eqs. (A.3) and (A.4) that is derived in the next section is compatible with thermodynamics and that solutions to (A.3) and (A.4) converge, as $t \to \infty$, to Jeffery's equation (see Section A.2.2).

A.2.2. Jeffery's Equation

In this section we show that Eqs. (A.3) and (A.4) extend Jeffery's equations, i.e. that Jeffery's equation is included in (A.3) and (A.4) as a limiting case. Indeed, if $\Lambda^{(part)} \to \infty$ then the forth term on the right hand side of (A.4) dominates this equation and consequently solutions of Eq. (A.4) are $\omega_i = -\frac{1}{2}\lambda\kappa_i$. If this is inserted into Eq. (A.3) we obtain Jeffery's equation:

$$\frac{dp_i}{dt} = \frac{1}{2} p_k \Omega_{ki} + \frac{1}{2}\lambda\left(\dot{\gamma}_{ik} p_k - p_i p_k p_l \dot{\gamma}_{kl}\right) \tag{A.5}$$

where $\Omega_{ij} := \frac{\partial v_j}{\partial r_i} - \frac{\partial v_i}{\partial r_j}$ (the readers who want to follow the calculations will find useful the well known identity $\varepsilon_{ijk}\varepsilon_{ilm} = \delta_{jl}\delta_{km} - \delta_{jm}\delta_{kl}$).

Equations (A.3) and (A.4) together with their reduction to (A.5) that is described above can be therefore seen as a phenomenological derivation of Jeffery's equation (A.5).

A.2.3. Applications

There is no place in (A.5) where the fiber-fiber interactions can be put. There is, however, such place in Eqs. (A.3) and (A.4). It is clearly the second term on its right hand side of Eq. (A.4). An example of the interaction potential between two ellipsoids, that extends to ellipsoids the Lennard-Jones potential between two spheres, is the Gay-Berne potential (Gay and Berne 1981). This potential has been used in the simulations reported in Dlugogorski *et al.* (1994). Another type of interesting simulations involving fibers has been reported in Chiba *et al.* (2001). These simulations are based on Jeffery's equation (A.5). It should be interesting to extend the simulations reported in Chiba *et al.* (2001) by replacing (A.5) with (A.3) and (A.4). The energy entering Eqs. (A.3) and (A.4) could also be seen as a mean-field type of energy that depends on the distribution function of the fibers. In such simulations it would be possible to observe the influence of the fiber-fiber interactions (expressed for example by a mean-field type version of the Gay-Berne potential).

A.3. Kinetic Theory Description

The state variable used in one particle kinetic theory is the distribution function $f(\mathbf{p}, \mathbf{m}, t)$. We shall limit ourselves here only to spatially homogeneous suspensions so that we do not consider the dependence on the position coordinate $\mathbf{r}$. As for the imposed flow with the velocity $\mathbf{v}(\mathbf{r})$, we shall assume that its gradient is independent of $\mathbf{r}$.

Our problem now is to write the kinetic equation, i.e. the equation governing the time evolution of $f(\mathbf{p}, \mathbf{m}, t)$. We shall proceed as in Grmela and Lafleur (1998) where such equation has already been written (but only in the absence of the imposed flow). We recall the steps that have to be taken and write down the resulting kinetic equation. The first step is to identify the kinematics of $f(\mathbf{p}, \mathbf{m}, t)$. Since kinematics is expressed in a

Poisson bracket, we have to therefore identify the bracket. The Poisson bracket expressing kinematics of $(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ is well known (see e.g. Sudarshan and Mukunda, 1974). The transformation of the Poisson bracket from $(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ to the Poisson bracket for $f(\mathbf{p}, \mathbf{m})$ is routine (see Marsden, 1992 for a general procedure and Grmela and Lafleur, 1998 for the resulting bracket). Having found the Poisson bracket, we can write in a straightforward manner the corresponding nondissipative kinetic equation.

Below, we shall write explicitly only the kinetic equations describing the time evolution of two moments $\psi(\mathbf{p}, t)$, $\mathbf{M}(\mathbf{p}, t)$ defined by:

$$\psi(\mathbf{p},t) := \int d\mathbf{m} f(\mathbf{p},\mathbf{m},t), \qquad \mathbf{M}(\mathbf{p},t) := \int d\mathbf{m}\mathbf{m} f(\mathbf{p},\mathbf{m},t) \tag{A.6}$$

The moment $\psi(\mathbf{p})$ is, from the physical point of view, the configuration space distribution function, $\mathbf{M}(\mathbf{p})$ is the average angular momentum. The Poisson bracket expressing kinematics of $f(\mathbf{p}, \mathbf{m}, t)$ can be, again in a straightforward manner, (see Grmela and Lafleur, 1998 for details) reduced to the Poisson bracket expressing kinematics of $\psi(\mathbf{p}, t)$, $\mathbf{M}(\mathbf{p}, t)$. We can thus write equations governing the nondissipative time evolution of $\psi(\mathbf{p}, t)$, $\mathbf{M}(\mathbf{p}, t)$. Finally, such equations are supplemented with a dissipative term that is compatible with the rest of the equations. The resulting kinetic equations are:

$$\frac{\partial \psi(\mathbf{p},t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial p_k}(\psi \mathbf{p} \times \overline{\boldsymbol{\omega}})_k + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial p_k}(\psi \mathbf{p} \times \zeta)_k + \frac{\partial}{\partial p_l}(\psi \Lambda^{(\psi)} \frac{\partial}{\partial p_l}\left(\frac{\delta \Phi}{\delta \psi}\right)) \tag{A.7}$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial M_i(\mathbf{p},t)}{\partial t} = &-(\mathbf{M} \times \overline{\boldsymbol{\omega}})_i - \frac{1}{2}(\mathbf{M} \times \zeta)_i + \frac{\partial}{\partial p_k}(M_i \mathbf{p} \times \overline{\boldsymbol{\omega}})_k \\ &- \psi\left(\mathbf{p} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\frac{\delta \Phi}{\delta \psi}\right)_i - M_k\left(\mathbf{p} \times \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}}\frac{\delta \Phi}{\delta M_k}\right) - \Lambda^{(\mathbf{M})}\left(\overline{\boldsymbol{\omega}}_i + \frac{1}{2}\lambda \kappa_i\right)\end{aligned} \tag{A.8}$$

where $\overline{\boldsymbol{\omega}}(\mathbf{p},t) := \dfrac{\delta\Phi}{\delta\mathbf{M}(\mathbf{p},t)}$ is the average angular velocity that is conjugate to the average angular momentum $\mathbf{M}$ (compare with the definition of the angular velocity $\boldsymbol{\omega}$ - see the text after Eq. (A.2) - that is conjugate to the angular momentum $\mathbf{m}$). By $\Lambda^{(\mathbf{M})} > 0$ and $\Lambda^{(\psi)} > 0$ we denote phenomenological parameters proportional to the inverse of the relaxation time of $\mathbf{M}$ and ψ, respectively. $\Lambda^{(\mathbf{M})}$ and $\Lambda^{(\psi)}$ play the analogical role in (A.7) and (A.8) as the parameter $\Lambda^{(part)}$ plays in (A.4). The energy $E(\mathbf{p},\mathbf{m})$ arising in the particle description is replaced by the free energy $\Phi(\psi,\mathbf{M})$. We assume that the suspension under consideration is kept under constant temperature. Since both ψ and $\mathbf{M}$ are functions, the free energy Φ is a functional and the partial derivatives used in E have to be replaced by the Volterra functional derivatives $\dfrac{\delta}{\delta\psi}, \dfrac{\delta}{\delta\mathbf{M}}$.

The last two terms on the right hand side of (A.7) and (A.8) represent dissipation. These terms guarantee that solutions to (A.7) and (A.8) approach, as $t \to \infty$, states that are solutions of $\dfrac{\delta\Phi}{\delta\psi} = 0$ and $\overline{\boldsymbol{\omega}} + \dfrac{1}{2}\lambda\boldsymbol{\kappa} = 0$. This is best seen by writing the dissipative term in (A.7) as $-\dfrac{\delta\Xi}{\delta\left(\dfrac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)}$ and the dissipative term in (A.8) as $-\dfrac{\delta\Xi}{\delta\left(\dfrac{\delta\Phi}{\delta\mathbf{M}}\right)}$, where:

$$\begin{aligned}\Xi\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi},\frac{\delta\Phi}{\delta\mathbf{M}}\right) = &\int d\mathbf{p}\psi\,\frac{1}{2}\Lambda^{(\psi)}\,\frac{\partial}{\partial p_l}\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)\frac{\partial}{\partial p_l}\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)\\ &+\int d\mathbf{p}\psi\,\frac{1}{2}\Lambda^{(\mathbf{M})}\left(\frac{\delta\Phi}{\delta M_i}+\frac{1}{2}\lambda\kappa_i\right)\left(\frac{\delta\Phi}{\delta M_i}+\frac{1}{2}\lambda\kappa_i\right)\end{aligned} \qquad \text{(A.9)}$$

Ξ is the so-called dissipation potential (a concept introduced originally by Rayleigh, 1945; its physical significance has been recently demonstrated in Grmela, 2002). If the dissipation terms are written with the use of the dissipation potential Ξ then the

compatibility of dynamics with thermodynamics is directly visible. Indeed, Eqs. (A.7) and (A.8) imply that $\frac{d\Phi}{dt} = -\int d\mathbf{p}\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\frac{\delta\Xi}{\delta\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)} + \frac{\delta\Phi}{\delta M_i}\frac{\delta\Xi}{\delta\left(\frac{\delta\Phi}{\delta M_i}\right)}\right) \le 0$. The Hamiltonian part does not contribute to $\frac{d\Phi}{dt}$ precisely due to its Hamiltonian nature and the inequality is a consequence of the following three properties of the dissipation potential: $\Xi(0,0) = 0$, Ξ reaches its minimum at (0,0), and Ξ is a convex function in a neighborhood of (0,0). The choice of Ξ that we have made in (A.9) is only the simplest choice satisfying the above three properties. There are certainly other choices of Ξ that can be explored.

Now, we proceed to show, as we did in Section A.2.2 in the context of the particle description, that under certain conditions, solutions of (A.7) and (A.8) approach solutions to Jeffery's kinetic equation. Indeed, we observe that if $\Lambda^{(M)} \to \infty$ then solution of (A.8) is $\overline{\boldsymbol{\omega}} = -\frac{1}{2}\lambda\boldsymbol{\kappa}$ which, if inserted into (A.7), implies Jeffery's kinetic equation:

$$\frac{\partial\psi(\mathbf{p},t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial p_k}(\psi\dot{p}_k) + \frac{\partial}{\partial p_l}(\psi\Lambda^{(\psi)}\frac{\partial}{\partial p_l}\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)) \qquad \text{(A.10)}$$

where $\dot{\mathbf{p}}$ is given in (A.5). The equation derived by Jeffery is Eq. (A.10) with $\Lambda^{(\psi)} = 0$. Equations (A.7) and (A.8) can be thus indeed seen as governing equations of an extension of Jeffery's kinetic theory. The extension takes into account the effective inertia of fibers, allows to include explicitly into the analysis the direct fiber-fiber interactions, and includes dissipation that guarantees the compatibility with thermodynamics. The effective inertia of the fibers is expressed in the relaxation time $\tau^{(M)} := \frac{1}{\Lambda^{(M)}}$ of the average angular momentum $\mathbf{M}(\mathbf{p}, t)$.

Next, we turn our attention to the extra stress tensor $\boldsymbol{\sigma}$. In the context of the Hamiltonian formulation in which the velocity field $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ is included into the set of state variables, the expression for the extra stress tensor arises always automatically together with the time evolution equations. Since we have not written explicitly all the Poisson bracket involved, we shall derive the expression for $\boldsymbol{\sigma}$ by using the arguments introduced in Grmela, 1985 (see also Grmela, 2002). The physical basis for the arguments is again the compatibility with thermodynamics but the Hamiltonian structure is not used. First, we recall the general formula derived in Grmela (1985). Let φ be a variable characterizing the internal structure (in this section φ is a pair of functions $\psi(\mathbf{p})$ and $\mathbf{M}(\mathbf{p})$) and:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} = F^{(rev.)}(\nabla \mathbf{v}, \varphi) - \frac{\delta \Xi}{\delta\left(\frac{\delta \Phi}{\delta \varphi}\right)} \tag{A.11}$$

is the equation governing its time evolution. The first term and the second term on the right hand side governs the nondissipative and the dissipative contribution, respectively, to the time evolution of φ. The extra stress tensor that is compatible with the time evolution equation (A.11) is given by:

$$\sigma_{ij} = \int d\mathbf{p}[-\frac{\delta \Phi}{\delta \varphi}\frac{\delta F^{(rev.)}}{\delta\left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j}\right)} - \frac{\delta \Xi}{\delta\left(\frac{\partial v_i}{\partial r_j}\right)}] \tag{A.12}$$

If we apply this formula to the setting of this section, we obtain:

$$\sigma_{ij} = \int d\mathbf{p}\psi[-\frac{1}{2}\Lambda^{(M)}\lambda(\varepsilon_{ljk}\overline{\omega}_l p_i p_k + \varepsilon_{lik}\overline{\omega}_l p_j p_k) - \frac{1}{2}\Lambda^{(M)}\lambda^2(p_i p_k \dot{\gamma}_{jk} + p_j p_k \dot{\gamma}_{ik})] \tag{A.13}$$

for the extended Jeffery equation (A.7) and (A.8), and

$$\sigma_{ij} = \int d\mathbf{p}\psi[-\frac{1}{2}\lambda\left(\frac{\partial\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)}{\partial p_j}p_i + \frac{\partial\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)}{\partial p_i}p_j - 2p_i p_j p_k \frac{\partial\left(\frac{\delta\Phi}{\delta\psi}\right)}{\partial p_k}\right) \qquad \text{(A.14)}$$

for the Jeffery equation (A.10).

We have thus arrived at two complete rheological models. The first one consists of the time evolution equation (A.10) (the standard Jeffery equation to which an appropriate, i.e. guaranteeing compatibility with thermodynamics, dissipative term has been added) and corresponding to it expression (A.14) for the extra stress tensor (we recall that the expression (A.4) is also a consequence of the requirement of the compatibility with thermodynamics). What remains to be specified in the model is the free energy Φ (a real valued functional of the distribution function $\psi(\mathbf{p})$) and two parameters λ and $\Lambda^{(\psi)}$. It is in these quantities where the individual nature of the suspension is expressed.

The second rheological model, an extended Jeffery model, is the main result of this paper. Its set of state variables is extended by adopting the average angular momentum $\mathbf{M}(\mathbf{p})$, its time evolution equations are Eqs. (A.7) and (A.8), and the corresponding expression for the extra stress tensor is given by (A.13). The quantities that remain to be specified are: the free energy Φ (a real valued functional of $\psi(\mathbf{p})$ and $\mathbf{M}(\mathbf{p})$) and three phenomenological parameters λ, $\Lambda^{(M)}$ and $\Lambda^{(\psi)}$. Again, these are the quantities through which the individual nature of the suspensions is expressed. In particular, the effective inertia enters the parameter $\Lambda^{(M)}$. Finally, we note that the particle description presented in Section A.2 can be combined with the kinetic theory description presented in this section to represent a Lattice-Boltzmann type setting (see e.g. Chen and Doolean, 1998) that is suitable for solving the kinetic equations. We shall explore this idea in a separate paper.

Before leaving the kinetic theory, we shall make a comment about the formula (A.14). Expressions for the extra stress tensor that are suitable for fiber suspensions have been derived previously on the basis of considerations that are different from those that we have used in the derivation of (A.14). All the formulas (see for example Dinh and Armstrong, 1984, Lipscomb *et al.*, 1988) derived previously have the form $\sigma_{ij} = \int d\mathbf{p}\psi K_{ijkl}\dot{\gamma}_{kl}$, where the forth order tensor, K_{ijkl}, involves various combinations of $p_i p_j p_k p_l$. We shall show that a linear approximation of (A.14) (linear in the velocity gradient) has the same form.

First, we emphasize that the extra stress tensor σ expressed in terms of the distribution function ψ is physically meaningful only when it is accompanied by the kinetic equation determining ψ. The stress tensor observed in rheological measurements is always calculated by, first, solving the kinetic equation, and then inserting the solution into the formula for σ. Let the process of solving the kinetic equation be organized into several stages. In every stage the set of candidates for the solution is narrowed down or simply restricted as an approximation. After every stage, we insert the partial solutions to the formula for σ. This will result in many expressions for σ that look differently but are all either equivalent, if the stages in the solution of the kinetic equation do not involve approximations, or closely related if the stages are not rigorous.

In order to transform (A.14) into the form appearing in (Dinh and Armstrong, 1984, Lipscomb *et al.*, 1988), we, first, solve the kinetic equations (A.10) for small velocity gradients and then insert the solution to (A.14). If $\dot{\gamma} = 0$ then solutions to (A.10) are solutions of $\frac{\delta\Phi}{\delta\psi} = 0$. This, as we immediately see from (A.14), implies that $\sigma = 0$. If $\dot{\gamma} \neq 0$ but small, then, in the linear approximation, $\frac{\delta\Phi}{\delta\psi} \approx \dot{\gamma}_{kl} p_k p_l$. If this is inserted into (A.14) we obtain a formula having the same form as the formulas that appear in (Dinh and Armstrong, 1984, Lipscomb *et al.*, 1988). We thus see that the formula (A.14) for the

extra stress tensor includes as special cases the formulas derived previously. Limits of the validity of (A.14) are the same as the limits of the validity of the Jeffery equation (A.10).

A.4. Reduced Descriptions

The extended Jeffery model represented by the governing equations (A.7), (A.8) and (A.13) is the main result of this paper. After expressing the particularity of the suspension under consideration in the free energy Φ (a real valued functional of $\psi(\mathbf{p})$ and $\mathbf{M}(\mathbf{p})$) and in the kinetic coefficients λ, $\Lambda^{(M)}$, $\Lambda^{(\psi)}$, Eqs. (A.7), (A.8) and (A.13) can be solved and the results compared with results of observations. There are, however, incentives for continuing with the reduction process and arriving at simpler governing equations. The incentives are the following: (i) while it is certainly feasible to solve numerically Eqs. (A.7), (A.8) and (A.13) for a given imposed overall flow (i.e. the field $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ entering them is considered to be a given quantity), it is practically impossible to solve numerically the coupled system of equations (A.7), (A.8) and (A.13), and the local conservation law of the overall momentum (i.e. the equation governing the time evolution of the overall velocity $\mathbf{v}(\mathbf{r})$). This means that Eqs. (A.7), (A.8) and (A.13) cannot be seen as a rheological model that can be implemented into numerical investigation of, say, flows arising in processing operations. (ii) The distribution functions serving as state variables in the models are not directly measurable (at least with the present-day experimental equipment). They therefore contain more information than we need to relate to experimental observations. This becomes an additional source of difficulties in particular when we decide to apply the models to calculate flows of fiber suspensions. What boundary conditions shall we use for the distribution functions?

For these and many other reasons, we would appreciate if it would be possible to reduce the models. By a reduction we mean a replacement of the full set of state variables by a much smaller set. The smaller set consists usually of some moments of the distribution functions. Let φ denote the state variables used in the original (unreduced) model (i.e. in the models introduced in the previous section φ stands for the distribution

functions $\psi(\mathbf{p}), \mathbf{M}(\mathbf{p}))$ and $\theta(\varphi)$ denote their moments. For example, we shall use later in this section $\theta = (\mathbf{a}_2, \mathbf{b})$ where

$$a_{ij}(t) := \int d\mathbf{p} p_i p_j \psi(\mathbf{p}, t) \tag{A.15}$$

and

$$b_{ijk}(t) := \int d\mathbf{p} p_i p_j M_k(\mathbf{p}, t) \tag{A.16}$$

To reduce a model means to identify a submanifold in the space of the state variables φ (we shall denote its elements by the symbol $\varphi^{(reduced)} := \wp(\mathbf{p}; \theta)$) and equations

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = F(\mathbf{p}; \theta) \tag{A.17}$$

governing the time evolution of the moments (F in (A.17) is just a symbol for the right hand side of the equation) such that $\varphi^{(reduced)}(t) = \wp(\mathbf{p}; \theta(t))$, where $\theta(t)$ is a solution to (A.17), approximates well solutions $\varphi(t)$ to the time evolution equations of the original model. The classical example of such reduction (we shall call it hereafter a rigorous reduction) is the Chapman-Enskog analysis of solutions of the Boltzmann kinetic equation. In this analysis the Boltzmann kinetic equation (in this example the equation governing the time evolution of φ) is reduced to the governing equations of hydrodynamics (that play in this example the role of Eq. (A.17)). Recall that the hydrodynamic fields that serve as state variables in hydrodynamics are moments of the one particle distribution function. The rigorous reduction is in fact a qualitative analysis of solutions of the kinetic equations (i.e. equations governing the time evolution of φ). Its outcome consists of the identification of the moments θ that are the most appropriate for the situation under investigation and equations (A.17) governing their time evolution.

The rigorous reduction is well defined but very difficult to realize. The information about solutions of kinetic equations that is needed in the investigation is qualitative and thus of different nature than the information obtained, for example, in numerical solutions of the kinetic equations. We have not attempted to approach the kinetic equations (A.7), (A.8) or even Eq. (A.10) in this way. What shall we do in the absence of the rigorous reduction? We can still resort to, what we shall call, an empirical reduction. This type of reduction consists of two steps: (i) selection of moments, and (ii) projection of the kinetic equations on the chosen moments. The step (i) is guided by certain experience but it is essentially an ad hoc suggestion. The step (ii) does not lead to one-time evolution equations for the moments but to a large family of such equations. The equations in the family are parameterized by the so-called closures. This is because the projection, in general, cannot be achieved completely. There always remains a part of the kinetic equation that contains the distribution function rather then just the moments. The closure is the way how this remaining part is expressed in terms of the moments. Viewing this from the perspective offered by the rigorous reduction, the closure is essentially the distribution function $\wp(\mathbf{p};\theta)$. While $\wp(\mathbf{p};\theta)$ arises as a result in the rigorous reduction, it remains to be an unspecified function in the empirical reduction. The step (ii) can be also made indirectly by finding the kinematics (i.e. the Poisson bracket expressing it) of the moments chosen in step (i). This is indeed sometimes possible (for example it was possible in the passage from the distribution function $f(\mathbf{p},\mathbf{m})$ to the moments (A.6)). In general, there is however no known procedure leading to reduced Poisson brackets. For example, we are unable to find the Poisson bracket expressing the kinematics of the moments (A.15) and (A.16).

At this point, it is useful to realize why the modeling that led us to the models presented in the previous section is physically sounder and more useful for gaining understanding than the modeling involving the empirical reduction. Let $\mathfrak{R}$ be a set of experimental (rheological) data that we want to organize and understand with the help of a model. The following two features of the models introduced in the previous section are important. First, the models are based on a clear physical insight. The parameters

involved in them have a clear physical meaning. They can be therefore determined by a combination of physical considerations and fitting the experimental data. We have to recall, however, that predictions of the models are not easily produced due to the difficulty of solving the governing equations. Extensive numerical calculations are needed in order to be in position to compare consequences of the models with results of rheological measurements. Second important feature of the models of Section A.3 is that the set of the experimental data $\Re$ can be enlarged by adopting results of observations, which constitute the experimental basis of thermodynamics. We are certain that the models will agree with the added experimental data. This is a very important proof of the physical soundness of the models. If we now look at the models that use the empirical reductions, we see that the second feature is at lest partially absent and that an infinite number of new, unspecified and lacking a direct physical interpretation, parameters (the parameters involving the closure) have been added.

Nevertheless, it is very attractive to try to formulate simple, even if empirical, models (Folgar and Tucker, 1984). There is always a possibility that a simple but at the same time faithful to reality physical picture emerges. Below, we shall make an attempt of this type. To begin, we have to decide what moments shall we choose. We suggest the moments (A.15) and (A.16) for the following reasons. The moment $\mathbf{a_2}$ (see Eq. A.15), we call it an orientation tensor, is a very common choice (Hand, 1962, Folgar and Tucker, 1984), which proved to be useful many times before. The moment $\mathbf{b}$ defined in (A.16) combines both the average angular momentum (note that $b_{iik} = \int d\mathbf{p} M_k$ is the average angular momentum) and the correlation between the orientation and the angular momentum (note that in the absence of such correlations the relation $b_{ijk} = a_{ij} b_{llk}$ would always hold). We expect that both the average angular momentum and its correlation to the orientation play an important role.

We shall now project Eqs. (A.7) and (A.8) on the moments (A.15) and (A.16). We begin with the nondissipative part of (A.7) (i.e. we assume for a moment that $\Lambda^{(\Psi)} = 0$).

We multiply (A.7) by $p_i p_j$ and integrate over $\mathbf{p}$. In the second term we will use the fact that the free energy Φ involves the kinetic energy part $\int d\mathbf{p} \frac{M_i I_{ij}^{-1} M_j}{2\psi}$, where $\mathbf{I}$ is the inertia tensor of the fiber. We shall assume that the rest of the free energy is independent of the angular momentum. We obtain in this way:

$$\frac{da_{ij}}{dt} = -\frac{1}{2} a_{jk}\Omega_{ik} - \frac{1}{2} a_{ik}\Omega_{jk} - \varepsilon_{inl} I_{lm}^{-1} b_{jnm} - \varepsilon_{jnl} I_{lm}^{-1} b_{inm}$$
$$- \hat{\Lambda}_{ik}^{(a)} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial a_{kj}} - \frac{1}{3} \mathrm{tr}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2} \right) \delta_{kj} \right] + \frac{1}{3} \mathrm{tr}\left[\hat{\Lambda}^{(a)} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2} \right] \delta_{ij} - \frac{1}{9} \mathrm{tr}(\hat{\Lambda}^{(a)}) \, \mathrm{tr}\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2} \right) \delta_{ij} \tag{A.18}$$

The last three terms represent the dissipative part of the time evolution. We have added them after the projection was completed. It expresses the same physics as the dissipation terms that we have introduced before on the level of kinetic theory but now the physics is expressed on a different level. The dissipative term is constructed so that the free energy Φ does not grow and tr $\mathbf{a}_2$ remains equal to one (see (A.15) and recall that $\mathbf{p}$ is the unit vector) during the time evolution. The new tensorial parameter $\hat{\Lambda}_{ik}^{(a)}$ introduced in it is, in general, restricted only by the requirements on the dissipation potential that are listed in the text that follows Eq. (A.9) and by the requirement that the three terms on the right hand side of (A.18) are symmetric with respect to the interchange $i \leftrightarrow j$. The dissipation potential Ξ for which the last three terms on the right hand side of (A.8) equal $-\frac{\partial \Xi}{\partial(\frac{\partial \Phi}{\partial a_{ij}})}$ is clearly (compare with A.9)

$$\Xi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial a_{ik}} - \frac{1}{3} \mathrm{tr} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2} \delta_{ik} \right) \frac{1}{2} \hat{\Lambda}_{kl}^{(a)} \left(\frac{\partial \Phi}{\partial a_{li}} - \frac{1}{3} \mathrm{tr} \frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2} \delta_{li} \right) \tag{A.19}$$

We see easily that all the requirements on the dissipation potential Ξ are satisfied for (A.19) provided the matrix $\hat{\Lambda}^{(a)}$ is nonnegative. In section A.5 where we present rheological predictions of the models derived in this section, we shall make the following choice: $\hat{\Lambda}^{(a)}_{ik} = \Lambda^{(a)} a_{ik} \dot{\gamma}$, where $\Lambda^{(a)} > 0$ is a phenomenological parameter and $\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{1}{2}\dot{\gamma}_{ij}\dot{\gamma}_{ij}}$. The multiplication of the phenomenological dissipation coefficient by $\dot{\gamma}$ is an idea introduced by Folgar and Tucker (1984). They observed that with such choice a better agreement of predictions of Jeffery-like models with results of observations can be obtained.

We continue now and project the nondissipative part of Eq. (A.8). We shall assume that the angular momentum **M** is small and thus we neglect all terms that are quadratic and higher order in **M**. This means that we neglect the first, the third and the fifth terms on the right hand side of (A.8). The projected equation becomes as:

$$\frac{db_{ijk}}{dt} = -\frac{1}{2} b_{ijl}\Omega_{kl} - 2n\varepsilon_{klm} a_{ijln} \frac{\partial \Phi}{\partial a_{mn}} - \Lambda^{(b)}\dot{\gamma}\left[\frac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} - \frac{1}{2}\lambda\varepsilon_{klm} a_{ijnl}\dot{\gamma}_{mn}\right] \qquad \text{(A.20)}$$

where:

$$a_{ijkl} := \int d\mathbf{p} p_i p_j p_k p_l \psi(\mathbf{p}, t) \qquad \text{(A.21)}$$

As in (A.18), the last term on the right hand side of (A.20), i.e. the dissipative term that has been added after the projection was completed. The physics behind it is the same as the physics behind the dissipative term in (A.8) but it is now expressed with the state variables $(\mathbf{a_2}, \mathbf{b})$. The new phenomenological parameter $\Lambda^{(b)} > 0$ introduced in it plays the same role as the parameter $\Lambda^{(\mathbf{M})}$ in (A.8). It is in this parameter where the effective inertia enters the model. By multiplying the phenomenological dissipation coefficient by the strain rate, $\dot{\gamma}$, we are extending Folgar and Tucker's suggestion (1984)

to the models involving the tensor **b**. The dissipation potential for which the last term on the right hand side of (A.20) equals $-\dfrac{\partial \Xi}{\partial(\dfrac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}})}$ is clearly (compare with A.9 and A.19).

$$\Xi = (\frac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} - \frac{1}{2}\lambda \varepsilon_{klm} a_{ijnl} \dot{\gamma}_{mn}) \frac{1}{2} \Lambda^{(b)} (\frac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} - \frac{1}{2}\lambda \varepsilon_{klm} a_{ijnl} \dot{\gamma}_{mn}) \tag{A.22}$$

The dissipation potential corresponding to the Eqs. (A.18) and (A.20) is thus the sum of the potential (A.19) and (A.22).

Summing up, we have introduced two state variables $(\mathbf{a_2}, \mathbf{b})$; $\mathbf{a_2}$ is a symmetric second order tensor, called an orientation tensor, and **b** is a third order tensor that is symmetric in its first two indices. By projecting Eqs. (A.7) and (A.8), we have arrived at the time evolution equations (A.18) and (A.20). They involve the parameters of the same type as the parameters involved in kinetic equations (A.7) and (A.8) and in addition the quantity $\mathbf{a_4}$ that requires to be closed, i.e. expressed in terms of the state variables $(\mathbf{a_2}, \mathbf{b})$. Before discussing the closures, we will investigate the relation of (A.18) and (A.20) to the projected Jeffery equation.

If $\Lambda^{(b)}$ in (A.20) is large, or in other words if the relaxation time $\tau^{(b)} := \dfrac{1}{\Lambda^{(b)}}$ of the tensor **b** is small, then the solution of (A.20) is $\dfrac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} = \dfrac{1}{2}\lambda \varepsilon_{klm} a_{ijnl} \dot{\gamma}_{mn}$. If the kinetic energy, constituting a part of the free energy Φ that depends on the tensor **b**, equals $\dfrac{1}{2} b_{ijk} I^{-1}_{kl} b_{ijl}$ (compare with the kinetic energy expressed in terms of **M** that appears in the text before Eq. A.18) then we obtain $\dfrac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} = I^{-1}_{km} b_{ijm} = \dfrac{1}{4}\lambda \varepsilon_{klm} a_{ijnl} \dot{\gamma}_{mn} + \dfrac{1}{4}\lambda \varepsilon_{klm} a_{jinl} \dot{\gamma}_{mn}$. If this is inserted into (A.18) we obtain:

$$\frac{da_{ij}}{dt} = -\frac{1}{2}a_{jk}\Omega_{ik} - \frac{1}{2}a_{ik}\Omega_{jk} - \frac{1}{2}\lambda\left(-a_{ilkl}\dot{\gamma}_{jk} - a_{jlkl}\dot{\gamma}_{ik} + a_{ilkj}\dot{\gamma}_{lk} + a_{jlki}\dot{\gamma}_{lk}\right)$$
$$- \hat{\Lambda}^{(a)}_{ik}\left[\frac{\partial\Phi}{\partial a_{kj}} - \frac{1}{3}\mathrm{tr}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mathbf{a}_2}\right)\delta_{kj}\right] + \frac{1}{3}\mathrm{tr}\left[\hat{\Lambda}^{(a)}\frac{\partial\Phi}{\partial \mathbf{a}_2}\right]\delta_{ij} - \frac{1}{9}\mathrm{tr}(\hat{\Lambda}^{(a)})\,\mathrm{tr}\left(\frac{\partial\Phi}{\partial \mathbf{a}_2}\right)\delta_{ij} \tag{A.23}$$

If we omit the last three terms on the right hand side, this equation indeed becomes the projected Jeffery kinetic equation. This we easily see if we use the symmetry of the tensor $\mathbf{a}_4$ and realize that (A.21) implies:

$$a_{ilkl} = a_{likl} = \int d\mathbf{p} p_i p_l p_k p_l \psi(\mathrm{p}) = \int d\mathbf{p} p_i p_k \psi(p) = a_{ik} \tag{A.24}$$

since $p_l p_l = 1$.

Now, we make an important observation. While (A.24) is certainly true if we look at $\mathbf{a}_4$ as defined in (A.21), it may not be true if we look at $\mathbf{a}_4$ as a quantity that has to be closed (i.e. expressed in terms of $\mathbf{a}_2$ and $\mathbf{b}$). This is because the closures (for example those suggested in Advani and Tucker, 1990) routinely violate the symmetries of $\mathbf{a}_4$ (note that $\mathbf{a}_4$ as defined in (A.21) is symmetric with respect to the interchange of any combination of all four indices) and consequently the satisfaction of (A.24) is not guaranteed for all closures. We thus claim that (A.23) is the formulation of the projected and unclosed Jeffery kinetic equation that is the correct point of departure for investigating the consequences of various closures.

In order to complete the rheological model that uses the tensors $\mathbf{a}_2$ and $\mathbf{b}$ as state variables, we need an expression for the extra stress tensor. We can find it in exactly the same way as we found them in the previous section. Application of the formula (A.12) to (A.23) (it means that $\varphi \equiv (\mathbf{a}_2, \mathbf{b})$ and Eq. A.11 is now Eq. A.23) leads to the following result:

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2} n\lambda \left(\frac{\partial \Phi}{\partial a_{lk}} a_{lijk} + \frac{\partial \Phi}{\partial a_{lk}} a_{kijl} - 2\frac{\partial \Phi}{\partial a_{mi}} a_{mljl} + \frac{\partial \Phi}{\partial a_{lk}} a_{ljik} + \frac{\partial \Phi}{\partial a_{lk}} a_{kjil} - 2\frac{\partial \Phi}{\partial a_{mj}} a_{mlil} \right) \tag{A.25}$$

By n we denote the density of fibers. As we have seen above, Eq. (A.23) is an approximation of Eqs. (A.18) and (A.20) representing the extended model (i.e. a model that takes into account the effective inertia) on the reduced level of description discussed in this section. The small parameter in the approximation is $\frac{1}{\Lambda^{(b)}}$. Since we are limiting ourselves only to small values of $\frac{1}{\Lambda^{(b)}}$, we shall use the expression (A.25) also in the context of the extended model.

What remains now is to discuss the choice of the free energy Φ and the closure expressions for the fourth order tensor $\mathbf{a_4}$.

First, we turn our attention to the free energy, Φ. Following Grmela and Dlugogorski (1996) and Grmela and Lafleur (1998), we suggest the following expression:

$$\Phi(\mathbf{a}_2, \mathbf{b}) = \frac{1}{2} b_{ijk} I^{-1}_{kl} b_{ijl} - \frac{1}{2} k_B T \ln(\det \mathbf{a}_2) + \frac{1}{2} k_B T K (1 - \mathrm{tr}(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2)) + \frac{3}{2} k_B T (\mathrm{tr}\, \mathbf{a}_2 - 1) \tag{A.26}$$

The first term on the right hand side represents the kinetic energy, the remaining terms represent the entropy. The second term is the classical expression for the entropy of an ideal gas (recall that det $\mathbf{a_2}$ has the physical interpretation of the volume associated with the fibers). The second term is the Meier-Saupe (1960) entropy used in the liquid crystal theory to express the topological constraints among the fibers. The phenomenological parameter K is proportional to the fiber concentration. It is in this term where the fiber-fiber interactions enter the free energy. The last term on the right hand side of (A.25) is added in order to guarantee that at the equilibrium (i.e. for $\mathbf{b}$ and $\mathbf{a_2}$ that

are solutions of $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2} = 0$ and $\frac{\partial \Phi}{\partial b} = 0$) and for small value of K the tensor $\mathbf{a_2}$ is diagonal with 1/3 as its entries. By k_B we denote the Boltzmann constant, T denotes the temperature. The derivatives of the free energy entering the governing equations thus equal to:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial b_{ijk}} = I_{kl}^{-1} b_{ijl}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial a_{ij}} = -\frac{1}{2} k_B T a_{ij}^{-1} - k_B T K a_{ij} + \frac{3}{2} k_B T \delta_{ij} \tag{A.27}$$

If we insert (A.27) and $\hat{\Lambda}_{ik}^{(a)} = \Lambda^{(a)} a_{ik} \dot{\gamma}$ into the last two terms on the right hand side of (A.18) we obtain:

$$\Lambda^{(a)} k_B T \dot{\gamma} \left[-\frac{1}{6} \left(a_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij} \right) (\operatorname{tr} \mathbf{a}_2^{-1}) - K \left(-a_{ik} a_{kj} + \frac{1}{3} a_{ij} + \frac{1}{3} \left(\operatorname{tr}(\mathbf{a}_2 \cdot \mathbf{a}_2) - \frac{1}{3} \right) \delta_{ij} \right) \right] \tag{A.28}$$

Summing up, we have shown that the dissipation terms that we have added to the right hand side of the projected Jeffery equations (A.18) and (A.20) guarantee that the free energy (without any restriction on its choice) does not grow during the time evolution, that the trace of $\mathbf{a_2}$ remains unchanged during the time evolution, and moreover, the dissipation terms take a form of the dissipation term introduced by Folgar and Tucker (1984), provided the free energy is chosen to be the one given in (A.25) with $K = 0$ and $\Lambda^{(a)}$ is chosen appropriately. We have also identified the additional dissipation term arising due to the appearance of the fiber-fiber interaction in the free energy (i.e. in the case when $K \neq 0$). If $K = 0$ then (A.28) reduces to $-C_a (a_{ij} - \frac{1}{3} \delta_{ij}) \operatorname{tr} \mathbf{a}_2^{-1}$, where

$C_a = \frac{1}{6} k_B T \Lambda^{(a)} \dot{\gamma}$. This is indeed a term that is comparable with the dissipation term that Folgar and Tucker (1984) added to the right hand side of the projected Jeffery equation.

Now, we turn attention to the extra stress tensor. If (A.27) is inserted into (A.25), we arrive at:

$$\begin{aligned}\sigma_{ij} = \frac{1}{2}\lambda k_B T n(&-\frac{1}{2}a^{-1}_{lk}a_{lijk} - Ka_{lk}a_{lijk} + 3a_{lijl} - \frac{1}{2}a^{-1}_{lk}a_{kijl} - Ka_{lk}a_{kijl} \\ &+ a^{-1}_{im}a_{mljl} + 2Ka_{im}a_{mljl} - 3a_{iljl} \\ &-\frac{1}{2}a^{-1}_{lk}a_{ljik} - Ka_{lk}a_{ljik} + 3a_{ljil} - \frac{1}{2}a^{-1}_{lk}a_{kjil} - Ka_{lk}a_{kjil} \\ &+ a^{-1}_{jm}a_{mlil} + 2Ka_{jm}a_{mlil} - 3a_{jlil})\end{aligned} \tag{A.30}$$

Finally, we turn to the closure expressions for the fourth order tensor $\mathbf{a_4}$ (see Eq. A.20). In this section, we consider it to be a phenomenological quantity that is eventually chosen by fitting the experimental data (we have already discussed this point at the beginning of this section). We only require that $a_{ijkl} = a_{jikl}$ holds. This property is needed in order that the symmetry of b_{ijk} in the first indices is preserved in time (see Eq. A.20). Another way to choose the appropriate expression for the tensor $\mathbf{a_4}$ is by fitting the tensors $\mathbf{a_2}$ and $\mathbf{b}$, calculated by solving the kinetic equations (A.7) and (A.8) and using (A.15) and (A.16).

A.5. Model predictions

In this section we present simple shear material functions predicted by our models. We impose the flow field and look for solutions of the reduced descriptions of the models, the extended Jeffery model (Eqs. A.18 and A.20) and the modified Jeffery model (Eq. A.23), and then evaluate Eq. (A.30) to obtain the material functions. The ordinary differential equations describing the evolution of the orientation tensor and the

average angular momentum were solved simultaneously by using an explicit Runge-Kutta (4,5) formula (Hanselman and Littlefield, 2001).

The initial conditions, $t = 0$, for the orientation tensor $\mathbf{a}_2$, and the average angular momentum $\mathbf{b}$, are their equilibrium values, i.e. solutions of $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{a}_2}$ and $\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{b}}$ equal to zero. We can easily verify that $a_{ij}\big|_{t=0} = \frac{1}{3}\delta_{ij}$ for small K, (i.e. for the isotropic phase of the fibers (Grmela and Ly, 1987), and $b_{ijk}\big|_{t=0} = 0$ are the equilibrium values and thus the universal initial conditions.

In the remaining part of this section we examine the effect of different parameters, C_a, $\Lambda^{(b)}$, K, λ, n, $\mathbf{I}$ and different closure approximations on the material functions. We observe the evolution of the stresses until they reach steady state values. The total extra stress tensor $\boldsymbol{\sigma}$ has the form:

$$\boldsymbol{\sigma} = \boldsymbol{\sigma}^m + \boldsymbol{\sigma}^f \tag{A.31}$$

where $\boldsymbol{\sigma}^f$ is the fiber contribution and to $\boldsymbol{\sigma}^m$ the matrix contribution. We assume the matrix to be Newtonian (i.e. $\boldsymbol{\sigma}^m = \eta_m \dot{\gamma}_{ij}$).

A.5.1. Steady state simple shear flow

The model predictions are calculated for a simple shear flow. The fiber initial orientation is assumed to be isotropic. In all cases, we consider suspensions of fibers with an aspect ratio of $L/D = 20$, a length of $L = 300$ μm and a volume fraction of 0.071. If we assume the viscosity of the matrix to be equal to $\lambda n k_B T = 5.452\times10^{-9}$ Pa.s, the viscosity is under-estimated by several orders of magnitude (10^9–10^{10}). Ghosh *et al.* (1993) found a same kind of problem with their mesoscopic Hamiltonian model with the same order of magnitude difference between the predicted and experimental results (10^9 for 30 wt%

short glass fibers in polypropylene and 10^{11} for 9.54 wt% carbon fibers in polyethylene). They solved this problem by using an "effective fiber number density" instead of the real density, obtained by fitting experimental data. Becraft and Metzner (1992) used a similar idea to define an effective fiber concentration. Here we choose to use $n_{eff} = 10^9 n$ in the equation of extra stress tensor. Thus, for the predictions we assumed the viscosity of the matrix to be equal to $\lambda n_{eff} k_B T$ (= 5.45 Pa.s) so that σ^m is of the same order as σ^f. The calculations have been done using the ORF closure approximation (Cintra and Tucker, 1995) and the constants or parameters used are listed in Table A.1.

The modified Jeffery model (A.23), predicts a steady-state viscosity that exhibits a shear-thinning region with the slope of –1, followed by a high shear plateau. Like some other models (Hinch and Leal 1972), the normal stress difference calculated with this model remains independent of the shear rate.

The extended Jeffery model (A.18, A.20) predicts also a similar shear-thinning behavior and first normal stress difference that is independent of the shear rate for a large range of shear rate. However, as shown in Fig. A.1 the predictions are affected by the model parameters. Fig. A.1a shows the effect of $\Lambda^{(b)}$ on the steady viscosity for the extended Jeffery model, for $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$, $\lambda = 0.994$, $C_a = 0.001$ and $K = 0$. Increasing $\Lambda^{(b)}$ delays the shear-thinning behavior and increases the zero-shear viscosity. The high-shear-rate plateau is predicted for lower rates for larger $\Lambda^{(b)}$. Fig. 1b illustrates the corresponding first normal stress coefficient. The model predicts a unique slope of –2 (on the log-log plot) for high shear rates, indicating that the primary normal stress difference is independent of the shear rate. $\Lambda^{(b)}$ affects the transition from the zero-shear plateau, which increases with increasing $\Lambda^{(b)}$.

Fig. A.2 reports the effect of C_a on the steady-state for $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$, $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$. The effect of C_a is not pronounced, but the shear thinning and the zero-shear viscosity decrease with increasing C_a. The high-shear-rate value is unaffected by C_a. The slope of the corresponding first normal stress coefficient versus the shear rate

remains equal to –2 for any C_a; however, the zero-shear plateau is lower for larger values of C_a (not shown here).

As explained in the previous section, $\mathbf{I}$, present in Eq. (A.18), is the inertia tensor of the fibers. Using the dynamics of rigid bodies (Routh, 1960), for ellipsoids, the diagonal tensor for the inertia, $\mathbf{I}$, can be defined as:

$$I_{11} = I_{22} = m\frac{(D/2)^2 + (L/2)^2}{5}$$
$$I_{33} = 2m\frac{(D/2)^2}{5} \qquad \text{(A.32)}$$

where m is the mass of the ellipsoid. Using these expressions to calculate $\mathbf{I}$ for the fibers used in our experiments (the length $L = 300\times10^{-6}$ m, the diameter $D = 15\times10^{-6}$ m, and the density of fibers, $\rho = 2500$ kg/m^3), we obtained unrealistic predictions. We have to recall here that the use of inertia in the extended Jeffery model serves to express the collective behavior of the fibers. The inertial tensor $\mathbf{I}$ has to be regarded as an adjustable parameter. Fig. A.3 shows the effect of two different scalar values of the inertia for $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$, $C_a = 0.001$ and $K = 0$. The change of the inertia from $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$ to $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{7}$ significantly affects the predicted steady state behavior. The slope of the shear-thinning region is reduced for the large value of the inertia and the zero-shear plateau vanishes, predicting a solid-like behavior at low stresses.

Fig. A.4 illustrates the effect of the fiber content (ϕ) on the steady-state viscosity. As expected, shear-thinning effects increase with fiber content. The zero-shear plateau increases also with the volume fraction of fibers, but unrealistically the high-shear-rate value is unaffected by the presence of fibers and is that of the matrix. Fig. A.5 shows that increasing λ reduces the shear-thinning effects and both the low-shear viscosity and high-shear viscosities increase.

A.5.2. Stress growth functions

Here we show how the parameters affect the predictions of the extended Jeffery model (A.18, A.20) for the stress growth functions. The shear rate is set to be 1 s^{-1} and the strain is taken as $\gamma = \dot{\gamma} t$.

First we wish to show how the closure approximations affect the predictions. For this investigation we set $\Lambda^{(b)} = 10^{-5}$, $K = 0$, $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$ and $\lambda = 0.994$. For low C_a ($C_a = 0.001$), and using the quadratic (Doi 1981, Lipscomb 1984) or hybrid closures (Advani and Tucker 1987, 1990), we obtained non-physical oscillations in both the transient viscosity and normal stress differences. For large value of C_a, the overshoots for the viscosity and normal stress differences disappear. For $C_a = 0.1$, the quadratic closure describes well the overshoot for the viscosity as well as the overshoot for the normal stress differences. With this closure we are, however, restricted to a very narrow range of C_a and we preferred to use hybrid closure approximations. Fig. A.6 shows the predictions for the stress growth functions using different closures with $C_a = 0.001$. We note in Fig. A.6a that the ORT (Wetzel and Tucker, 1999), ORS, ORL and ORF (Cintra and Tucker, 1995) closures predict viscosity overshoots occurring at a strain of about 2. The ORF closure decreases the steady state viscosity more than the other three closures, which exhibit almost the same steady state viscosity. The response using ORL is close to that of ORT for the transient response. By using ORS, the magnitude of the viscosity overshoot decreases and the predictions calculated with ORF shows a large viscosity overshoot. Fig. A.6b compares the corresponding transient first normal stress difference. We note first that the steady-state normal stress difference is smaller in the case of ORS. The transient normal stress difference is delayed in comparison with the corresponding viscosity. No overshoot of the first normal stress coefficient is predicted by ORT and ORS. The ORF and ORL closures predict an overshoot for the first normal stress coefficient and the magnitude of this overshoot is larger in the case of ORF. However, ORF exhibits more oscillations for very low C_a. As we can note, the choice of a closure approximation can affect significantly the response of the model. Even if some closure approximations are

more representative of the real distribution function the choice of a closure approximation should be governed by the capacity of a given model to correctly describe experimental data. Here, we choose for the extended Jeffery model (A.18, A.20) the ORF closure approximation of Cintra and Tucker (1995) because of the good description of the viscosity and first normal stress coefficient overshoots.

Now, we examine the influence of the model parameters on the material functions. We set $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$, $\lambda = 0.994$, $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$ and the ORF closure. Fig. A.7 shows the influence of C_a. A large value of C_a results in less fiber orientation in the flow direction. This effect has also been observed with the large values of the interaction coefficient C_I in the Folgar and Tucker model (1984). As expected, a decrease of C_a decreases the steady-state value of the viscosity and increases the magnitude and the width of the overshoot. We note also that the viscosity overshoot almost vanishes for $C_a = 0.1$. The modified Jeffery model (A.23) is affected in the same way by the variation of C_a.

Fig. A.8 compares the effect of $\Lambda^{(b)}$ on the stress growth viscosity of fiber suspensions for the extended Jeffery model (A.18, A.20) with $K = 0$ and $C_a = 0.001$. The increase of $\Lambda^{(b)}$ decreases the steady-state value of the viscosity. We notice that the size of the viscosity overshoot increase by increasing $\Lambda^{(b)}$. With $C_a = 0.001$ and $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$, the effect of K, the coefficient of the fiber-fiber interaction, on the stress growth viscosity is reported in Fig. A.9 for the extended Jeffery model. The interaction term in Eq. (A.18) tends to orient the fibers like liquid crystals. This effect is introduced also in the diffusion terms of Eqs. (A.20) and (A.23). The increase of K has a very small effects on the stress growth viscosity for $K < 1$, but it decreases the steady state viscosity for larger values of K. The viscosity overshoot increases with the increase of this parameter and we notice oscillations for the larger value, $K = 5$. The increase of K favors fiber orientation and a smaller steady-state viscosity is predicted. The increase of K makes also the components a_{13} and a_{23} of the orientation tensor different from zero. These changes affect the orientation of the fibers in the successive reverse shear flow. If we apply an opposite flow

in the counter clockwise (CCW) direction, immediately after a shear stress growth experiment in the clockwise (CW) direction, the viscosity exhibits a smaller overshoot (reverse overshoot) at a larger strain (compared to the overshoot of the first experiment) before reaching the steady state value of the first experiment. Fig. A.10 shows the stress growth viscosity for both CW and CCW flow directions for $K = 0$ and $K \neq 0$ as a function of the absolute strain. We note that the steady state viscosity does not have the same value for both forward and reverse flow, in the case of $K \neq 0$. The influence of the fiber-fiber interaction term in the free energy and in Eq. (A.20) needs to be more fully investigated. We shall assume for the other simulations that $K = 0$.

Fig. A.11 shows how the inertia affects the transient predictions of the extended Jeffery model (A.18, A.20) for $C_a = 0.001$ and $K = 0$. Here the effect of two different values of the inertia $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$ with $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$, and $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{7}$ with $\Lambda^{(b)} = 10^{8}$ are compared. The inertia slightly affects the predicted stress growth viscosity A larger value of the inertia implies a smaller value of the steady-state viscosity and a relatively larger viscosity overshoot. By keeping $I_{33} = 10^{-7}$ or $I_{33} = 10^{7}$ and decreasing the value of $I_{11} = I_{22}$, from 10^{-7} to 10^{-8} (or from 10^{7} to 10^{6}) we note a slight increase of the steady-state viscosity. For larger value of I_{11} and I_{22}, the viscosity decreases and the transient viscosity shows oscillations (not shown here). The value of the components of the effective inertia tensor is taken $I_{11} = I_{22} = I_{33} = 10^{-7}$ for all calculations done in this paper except for those of Fig. A.11.

In Fig. A.12 we show the effect of fiber content or ϕ on the stress growth viscosity, for $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $C_a = 0.001$. As expected and shown before for the steady-state viscosity, the viscosity overshoot increases markedly with the fiber content. The parameter λ, introduced originally as a phenomenological parameter in Eq. (A.4), takes a clear physical interpretation in the context of the Jeffery (1922) investigation (see Eq. A.5). In our analysis, dealing with non-dilute suspensions, we consider λ as an adjustable parameter. Its influence on the rheological predictions is shown in Fig. A.13. For a

$\lambda = 0.994$ calculated from its Jeffery's interpretation (for the aspect ratio of A.20), the steady-state viscosity has the smallest value shown in Fig. A.13. We also note a larger overshoot for this case. By increasing λ, the steady-state viscosity and normal stress increase and the overshoots vanish. Fibers become less oriented for the case of large λ. In order to predict correctly the transient behavior of fiber suspensions, we need to change λ from its theoretical (Jeffery) value. We keep its value, however always near to 1 and in all calculations done in this paper, $\lambda = 0.994$, except for those of Fig. A.13.

The effects of the shear rate on transient behavior are reported in Figs. A.14 for the extended Jeffery model (A.18), (A.20) with $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$, $C_a = 0.001$ and $K = 0$. The stress growth viscosity and normal stress differences are shown in Fig. A.14a and b, respectively. The steady-state predictions have been discussed in the previous section. The viscosity overshoot is shown in Fig. A.14a to decrease with decreasing shear rate and no overshoot is predicted for very large shear rate. In contrast, a larger overshoot for the first normal stress difference is predicted for the larger applied shear rate and no overshoot could be detected for the lower shear rate (Fig. A.14b).

A.6. Concluding Remarks

The main results of this paper are the kinetic equations (A.7) and (A.8) together with the expression for the extra stress tensor (A.14). The main new features of this rheological model are the following: (i) As $t \to \infty$, solutions to the kinetic equations are shown to approach the distribution functions characterizing thermodynamic equilibrium states. The proof of the compatibility of the model with thermodynamics serves also as a basis for obtaining the expression for the extra stress tensor. (ii) From the physical point of view, the model expresses the collective nature of the suspension. This is achieved by including into the model an effective inertia of the fibers and by introducing in an explicit manner the fiber-fiber interactions. The parameters entering the model are those introduced the free energy and in the dissipation potential. In this paper we do not solve

the kinetic equations (A.7) and (A.8) and do not calculate thus their rheological predictions.

In order to simplify the task of solving the governing equations of the model, we have also introduced reduced models in which the internal structure of the suspended fibers is expressed in a few orientation tensors (i.e. moments of the distribution functions). If we assume the spatial homogeneity and impose only the rheometric flows, the equations to be solved numerically are the ordinary differential equations. In these simpler models there are however new phenomenological parameters that appear. They are the parameters involved in the closures (i.e. in the formulas allowing to express higher order moments in terms of the lower order moments that serve as state variables in the model). There are two models that we have introduced in this way: the extended Jeffery model (A.18, A.20), and the modified Jeffery model (A.23). The new features of this type of models, if compared with the models developed previously by other authors, is the explicit involvement of the effective inertia and fiber-fiber interactions. Moreover, the expression for the extra stress tensor is obtained from the requirement of the compatibility of the model with thermodynamics.

In the recent work, Sepehr *et al.* (2003) have clearly shown that fiber dynamic is slower than predicted by classical models established for diluted or semi-diluted solutions. Slower fiber rotation is certainly due to fiber-fiber interactions. Our principal objective for introducing the extended Jeffery model was to slowdown the orientation of fiber. We have demonstrated in this paper that the inclusion of the angular momentum or fiber inertia in the model does indeed modify the predictions in the direction seen in experiments.

Acknowledgements

This work has been partially supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada.

Table A.1. The parameters and the specification of the fibers suspension used for the model predictions.

Parameters	Numerical value	Description
L (m)	300×10^{-6}	Average length of fibers
D (m)	15×10^{-6}	Average diameter of fibers
L/D	20	Fiber aspect ratio
λ	0.994	Phenomenological parameter as function of aspect ratio
ϕ	0.071	Fiber volume fraction
n	1.77×10^{12}	Fiber number density
n_{eff}	1.77×10^{21}	Effective fiber number density
η_m (Pa.s)	5.452	The viscosity of a Newtonian matrix
k_B (J/K)	1.3805×10^{-23}	Boltzmann constant
T (K)	298	Absolute temperature

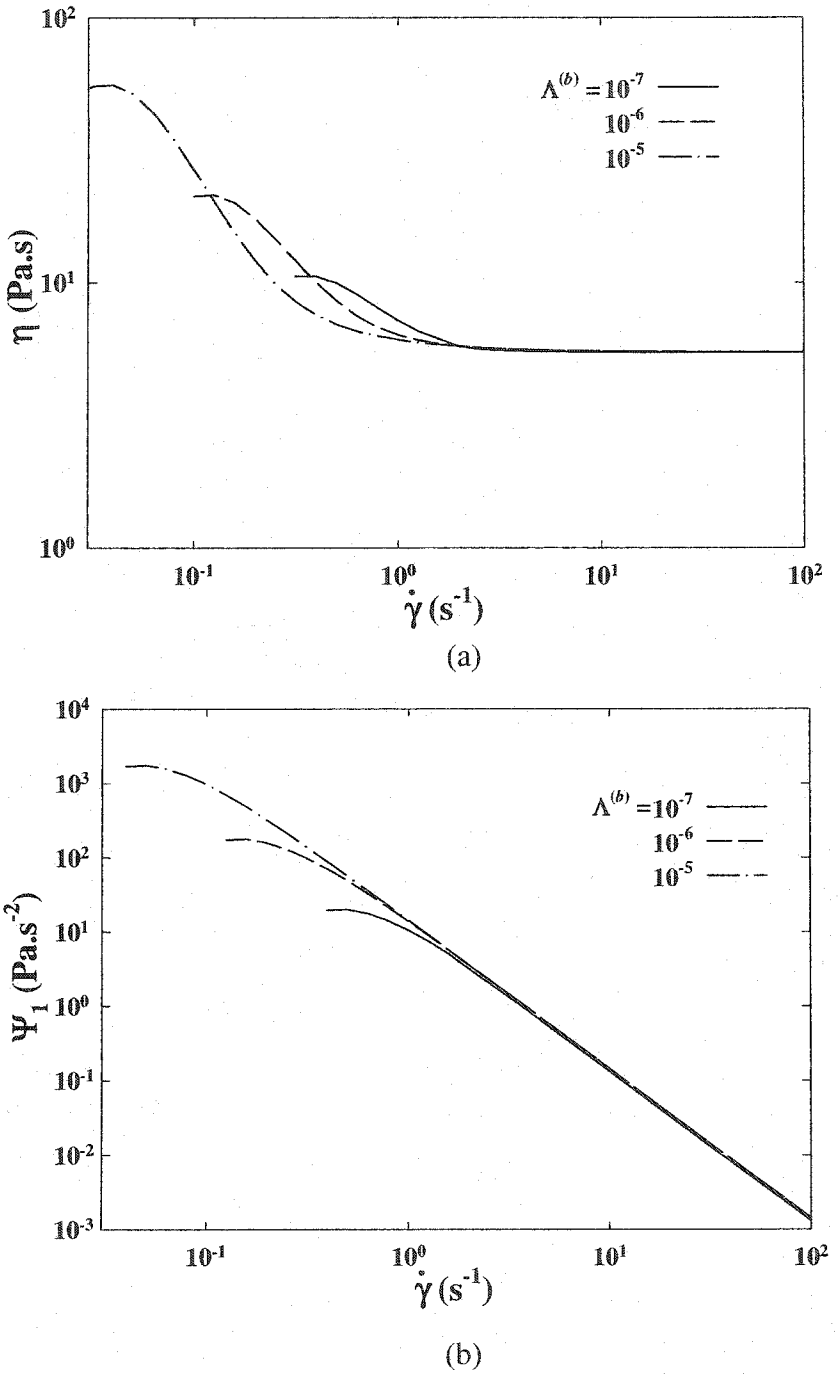


Figure A.1. Effect of $\Lambda^{(b)}$ on the steady state behavior as a function of shear rate for the extended Jeffery model. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $K = 0$. (a) Steady-state viscosity; (b) Steady-state primary normal stress coefficient.

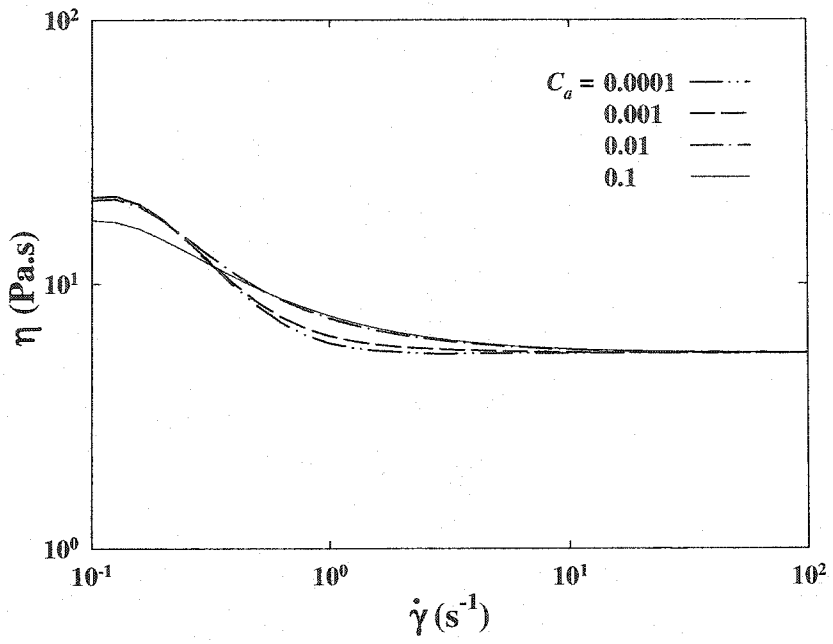


Figure A.2. Effect of C_a on the steady-state viscosity as a function of shear rate for the extended Jeffery model. Calculations done using the ORF closure approximation with $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$.

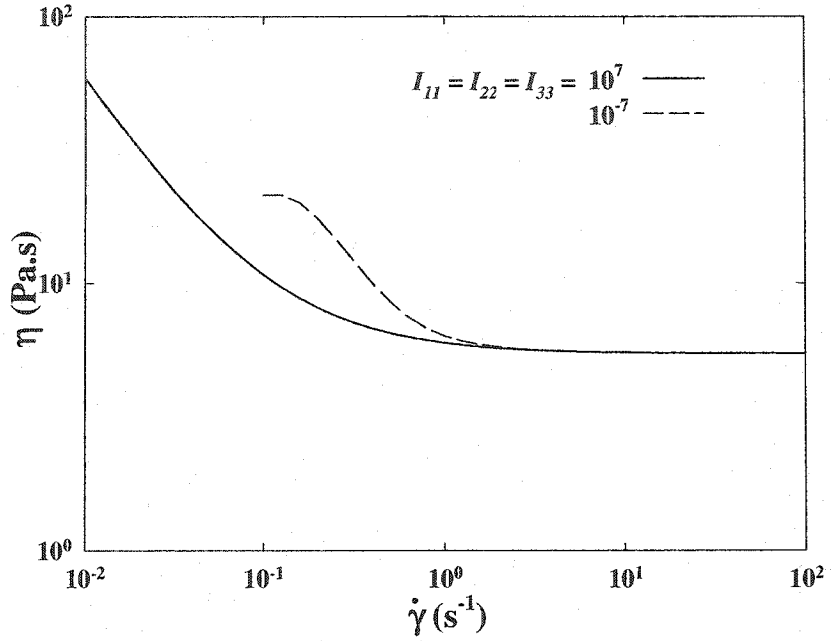


Figure A.3. Effect of inertia on the steady-state viscosity as a function of shear rate for the extended Jeffery model. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$, $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$.

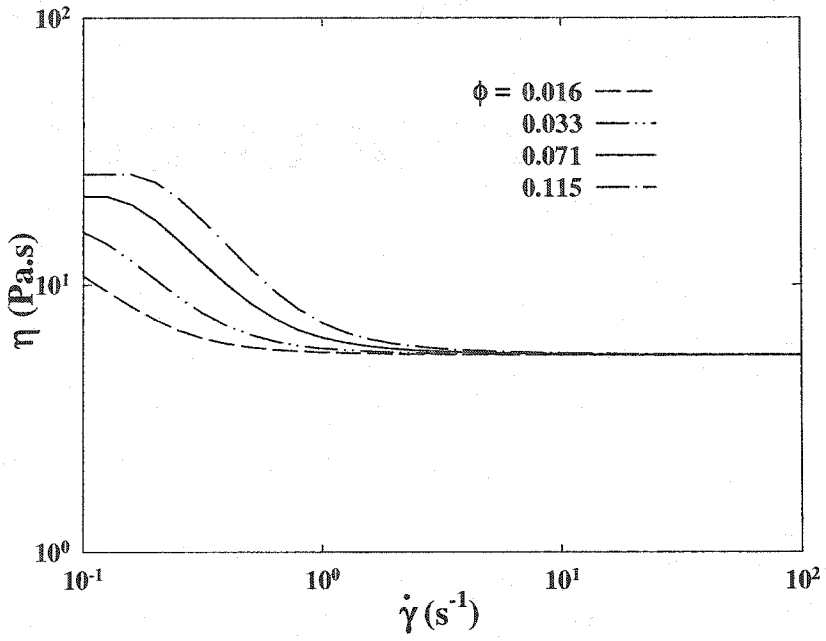


Figure A.4. Effect of fiber content (ϕ) on the steady-state viscosity as a function of shear rate for the extended Jeffery model. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$, $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$.

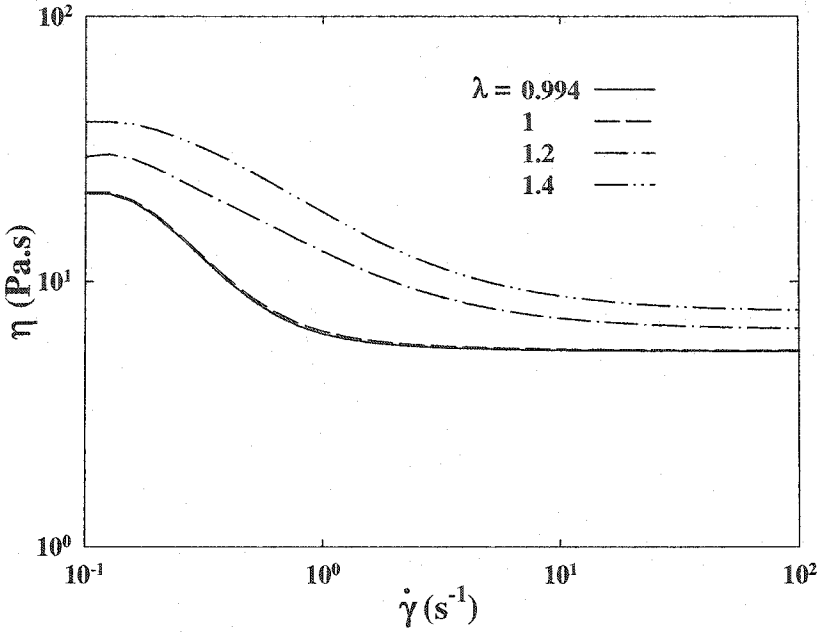
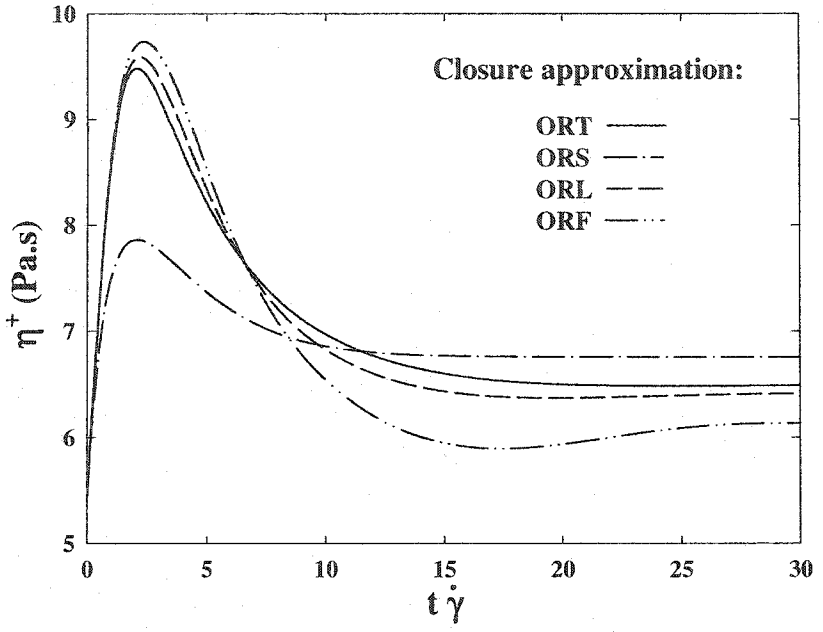
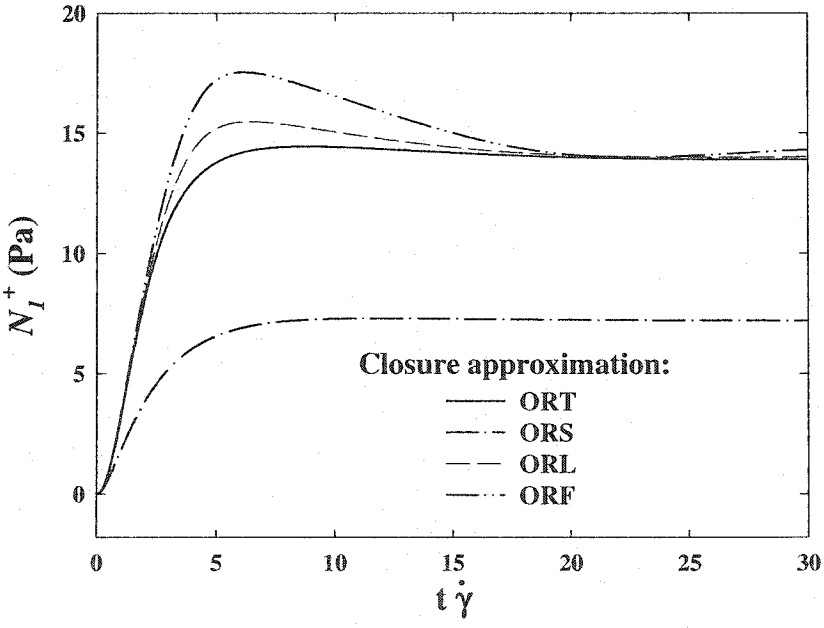


Figure A.5. Effect of λ on the steady-state viscosity as a function of shear rate for the extended Jeffery model. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$, $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$.



(a)



(b)

Figure A.6. Effect of different closure approximations on the stress growth functions as functions of strain for the extended Jeffery model, $C_a = 0.001$; $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$. (a) The stress growth viscosity; (b) Stress growth first normal stress difference.

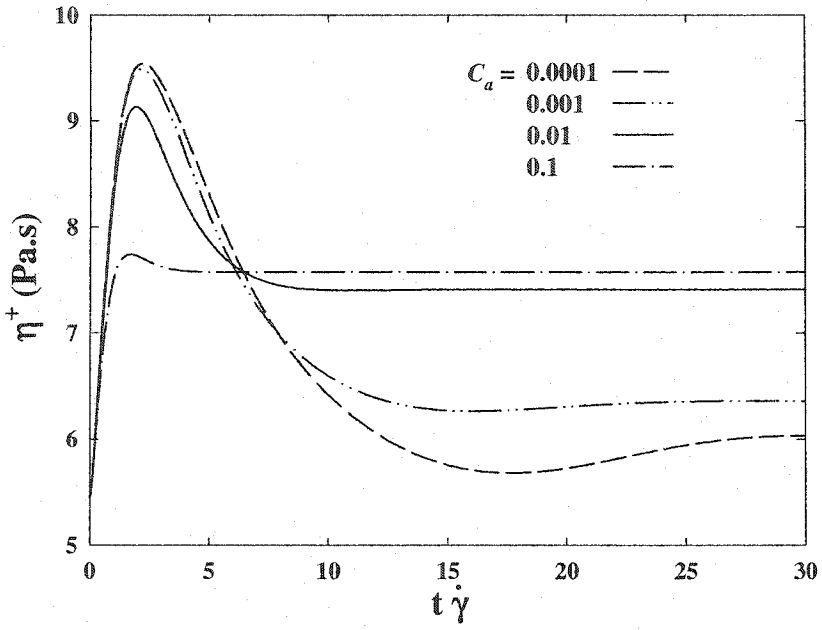


Figure A.7. Effect of C_a on the stress growth viscosity as function of strain for extended Jeffery model at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation with $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$.

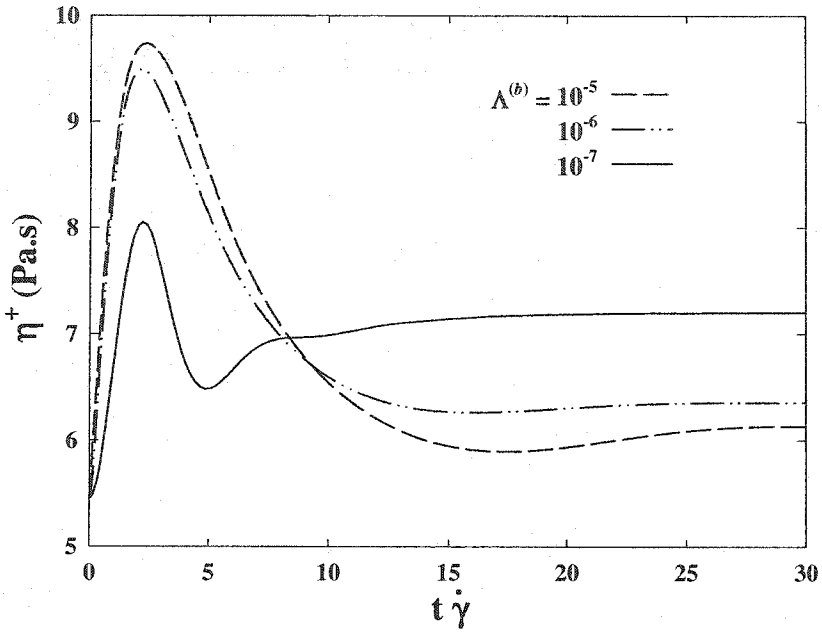


Figure A.8. Effect of $\Lambda^{(b)}$ on the stress growth viscosity as function of strain for extended Jeffery model at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $K = 0$.

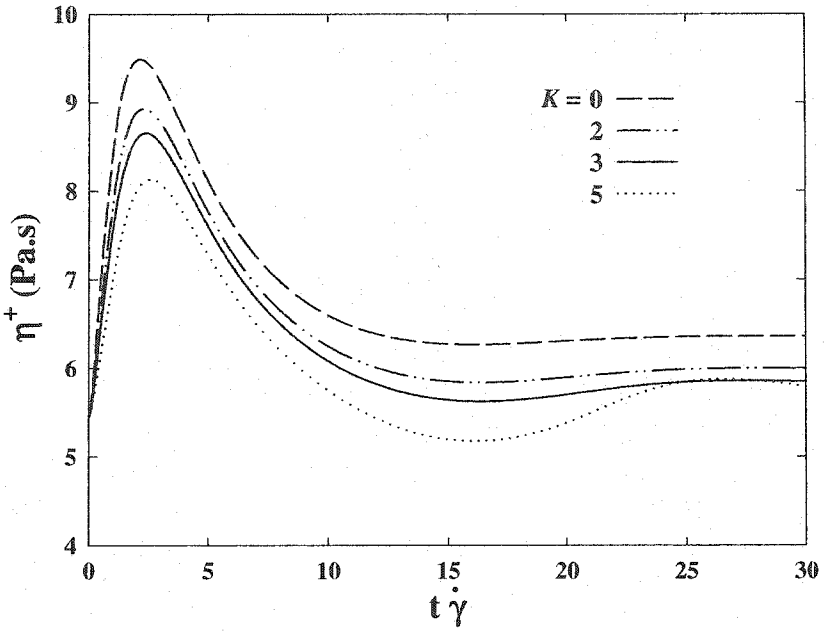


Figure A.9. Effect of K on the stress growth viscosity as function of strain for the extended Jeffery model at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$.

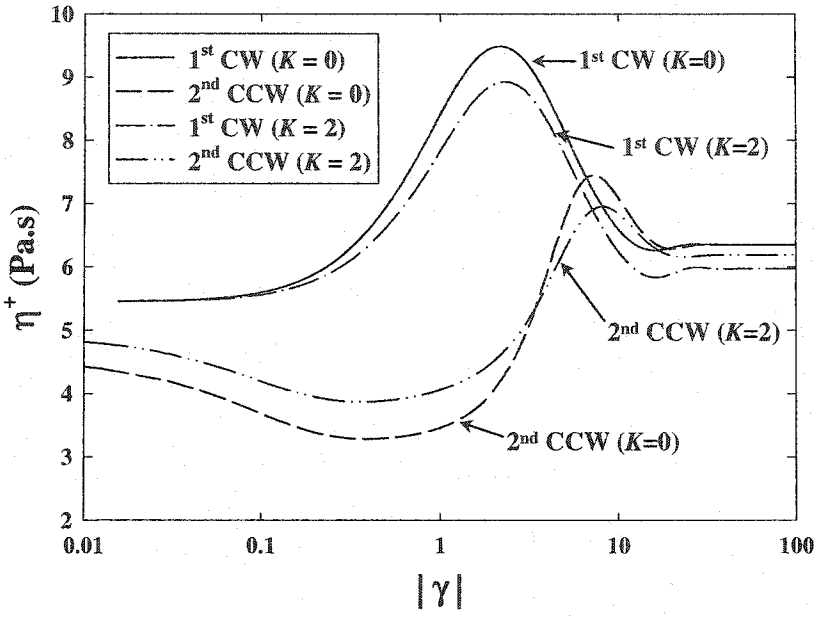


Figure A.10. Effect of nonzero K on the stress growth viscosity as function of strain for the extended Jeffery model at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$.

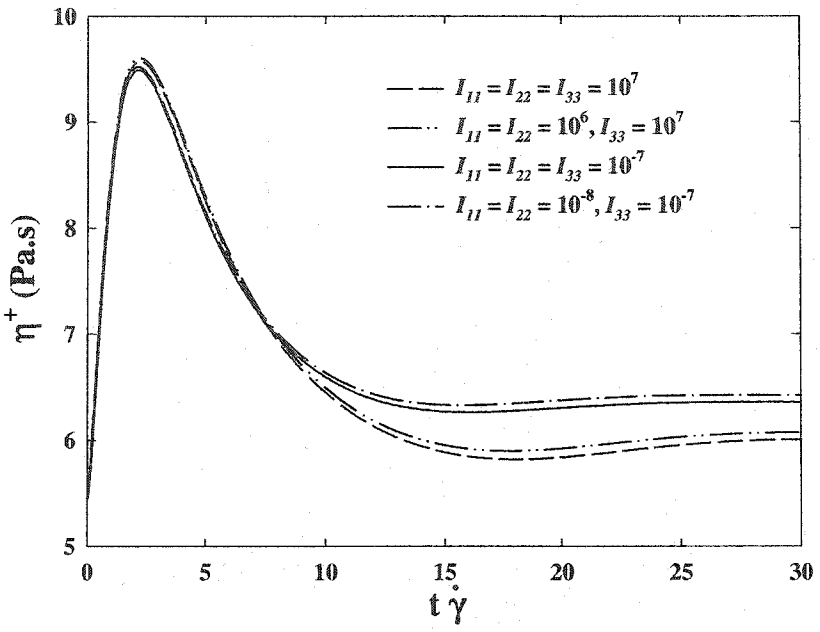


Figure A.11. Effects of inertia ($I_{11} = I_{22}$) on the stress growth viscosity as a function of strain for extended Jeffery model at the applied shear rate of $1\ s^{-1}$. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$, $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$ and $K = 0$.

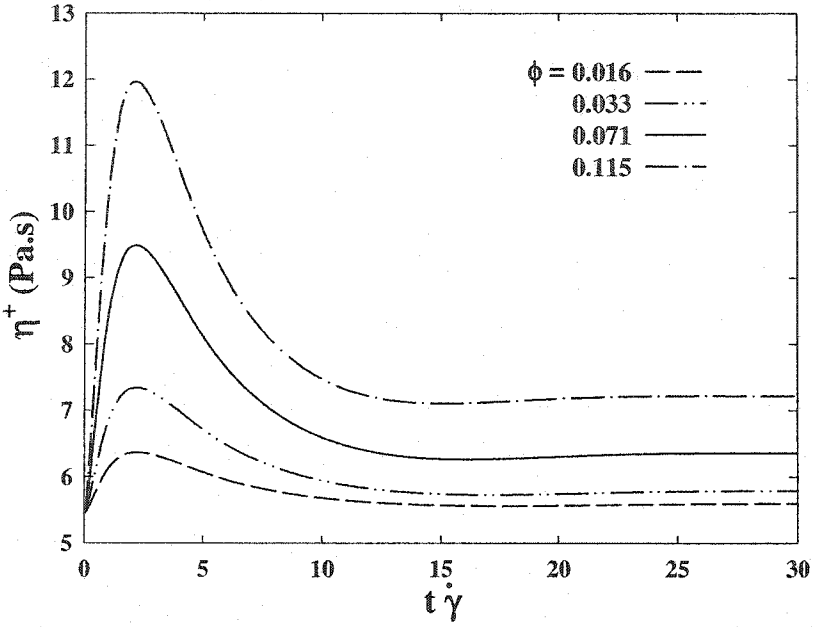


Figure A.12. Effect of ϕ on the stress growth viscosity as function of strain for the extended Jeffery model at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$.

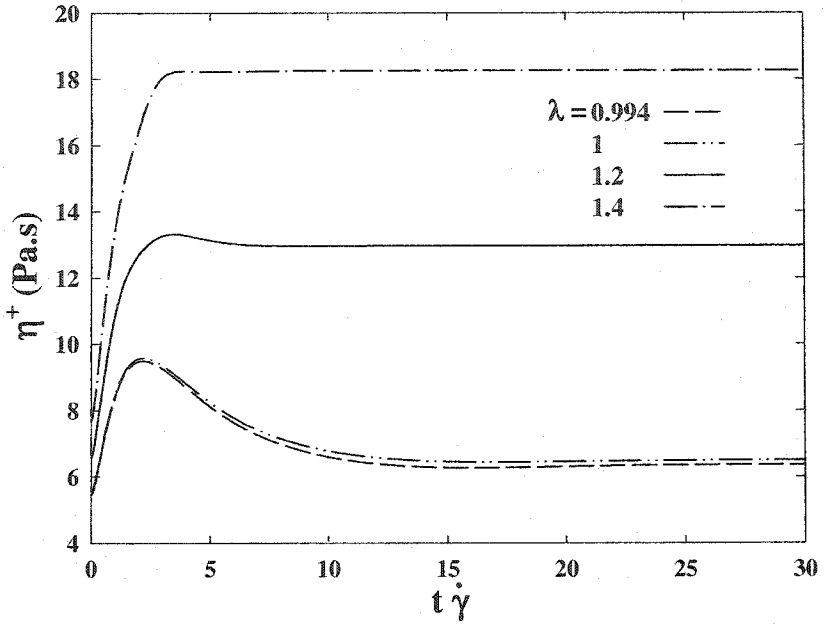
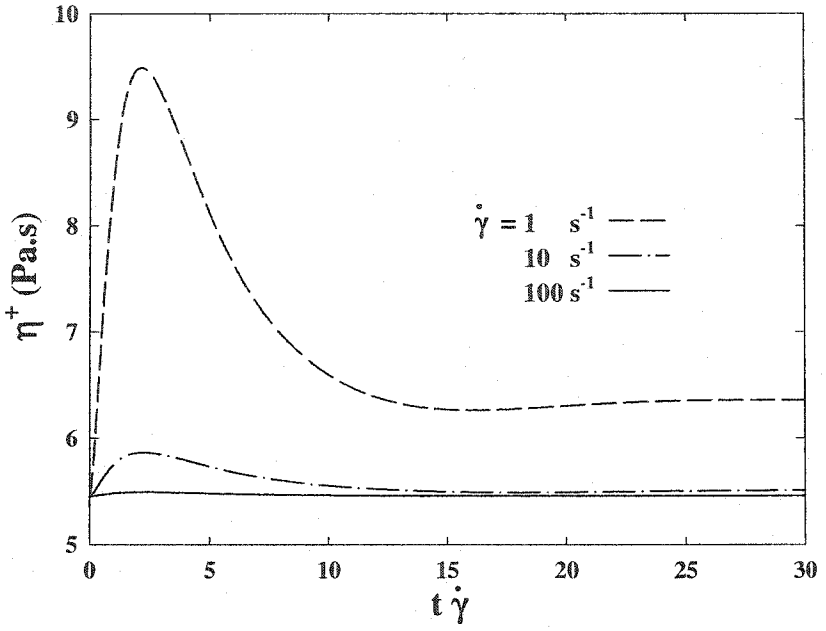
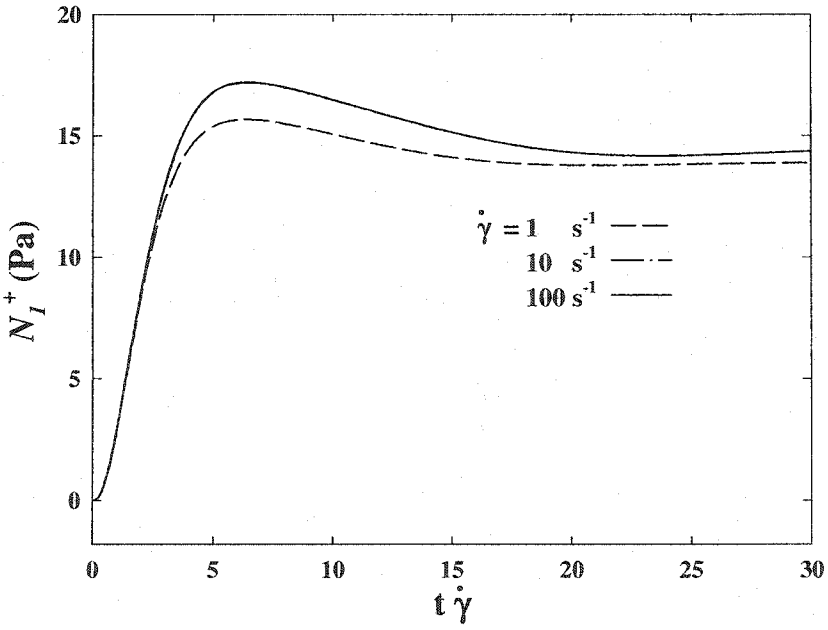


Figure A.13. Effect of λ on the stress growth viscosity as function of strain for the extended Jeffery model at the applied shear rate of 1 s^{-1}. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$.



(a)



(b)

Figure A.14. Effects of shear rate on stress growth behavior as functions of strain for extended Jeffery model. Calculations done using the ORF closure approximation with $C_a = 0.001$ and $\Lambda^{(b)} = 10^{-6}$. (a) Stress growth viscosity; (b) Stress growth first normal stress difference.

ANNEXE B -COMPORTEMENT RHÉOLOGIQUE D'UN FLUIDE MODÈLE CHARGÉ DE FIBRES COURTES EN CISAILLEMENT SIMPLE*

M. Sepehr [1], P.J. Carreau [1], F. Bar [2] et G. Ausias [3]

1) CRASP, Département de Génie Chimique, École Polytechnique de Montréal, C.P. 6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, QC, H3C 3A7, Canada

2) ThermoRheo, 99 Route Versailles, 91160 Champlan, France

3) LG2M, Université de Bretagne Sud, Rue de St Maudé, BP 92116, 56321 Lorient Cedex, France

---

* Cet article a été publié et présenté: GFR2002 – Saint-Etienne - France

Résumé

Le comportement rhéologique d'une suspension modèle de fibres courtes dans du polybutène a été étudié en cisaillement simple aller-retour. Un des rhéomètres équipé d'un microscope optique a permis d'observer le mouvement des fibres pendant l'écoulement. L'évolution de la viscosité et des forces normales transitoires du composite en fonction de la déformation de l'échantillon a été mesurée. Cette évolution est liée aux mouvements et à l'orientation des fibres. Pour des suspensions concentrées, l'observation du mouvement des fibres a montré que celui-ci est limité par la présence des fibres voisines induisant des comportements macroscopiques particuliers en terme d'évolution de viscosité et de différences de contraintes normales.

Abstract

The rheological behavior of a model suspension of short glass fibers in polybutene has been studied under forward and reverse simple shear flow. One of the rheometers equipped with an optical microscope was used to observe the motion of fibers during shear flow. The variations of the transient viscosity and the normal force with deformation have been measured. The fiber motion and orientation for concentrated are restricted by the presence of neighboring fibers, leading to a particular macroscopic behavior in terms of viscosity and normal stress.

B.1. Introduction

Les composites thermoplastiques de fibres courtes sont une classe importante de matériaux haute performance qui comble l'écart entre les matériaux non-renforcés et ceux renforcés avec des fibres continues. Les propriétés mécaniques des pièces de composite fibres dépendent fortement du procédé de mise en forme et la rhéologie des suspensions de fibres joue un rôle fondamental pour optimiser ce procédé. Les fibres ajoutées aux thermoplastiques posent des problèmes supplémentaires pour décrire le comportement rhéologique du composite. Ils sont liés à l'orientation et la dégradation des fibres, aux interactions fibre-fibre et fibre-paroi ou à la migration des fibres qui peut créer une concentration hétérogène dans l'écoulement. Les relations entre l'écoulement et l'orientation des fibres peuvent être étudiées à l'aide des rhéomètres et des observations en microscopie optique.

Les premiers travaux sur la mécanique des suspensions de fibres ont été effectués par Jeffery (1922) et suivis par Batchelor (1970), Cox & Brenner (1971), Hinch & Leal (1975) et plusieurs autres chercheurs, pour des systèmes très dilués. Des modèles tenant compte des interactions entre fibres sont apparus au début, pour les écoulements en élongation, pour des fibres alignées, dans des fluides newtoniens (Batchelor 1970) et non-newtoniens (Goddard 1978). Plus tard, Dinh et Armstong (1984) ont proposé un modèle avec interactions, pour des fibres orientées aléatoirement dans un fluide newtonien. Suivant les travaux de Jeffery (1922), Hand (1961) et Giesekus (1962), Lipscomb *et al.* (1988) a proposé une équation constitutive pour des suspensions diluées de particules ellipsoïdes avec un grand rapport de forme. Sepehr *et al.* (2003a) ont utilisé le modèle de Folgar et Tucker (1984) et l'équation constitutive de Lipscomb en ajoutant un paramètre de glissement pour décrire la déformation non-affine des écoulements des composites de fibres.

Dans cette étude, seront abordés les problèmes liés aux mesures des propriétés rhéologiques des polymères chargés de fibres en solutions concentrées. Une observation

de l'orientation des fibres effectuée à l'aide du RheoScope sur la suspension modèle, le polybutène chargé de fibres de verre, sera également présentée. Cette étude réalisée dans le plan de cisaillement sera complétée avec des observations en microscopie optique.

B.2. Expériences

B.2.1. Matériaux

Pour mieux pouvoir comprendre le comportement rhéologique des composites et l'effet de l'orientation des fibres, des suspensions modèles ont été préparées. Elles sont composées d'une matrice newtonienne et des mêmes fibres de verre courtes obtenues par la calcination d'échantillons de composite industriel du polypropylène fibres de verre courtes. La matrice newtonienne choisie est un polybutène (PB, Stanchem Indopol H100) avec une masse moléculaire de 920 g/mol, une densité de 0.89 g/ml et une viscosité de 22 Pa.s à 25°C. De plus, il n'est pas volatil à la température ambiante à laquelle les essais seront effectués. Les fibres de verre ont un diamètre moyen de 14 μm. Leur longueur nominale est de 500 μm, mais la longueur moyenne mesurée après être mélangé dans un mélangeur interne est de 300 μm. Le rapport de forme des fibres est donc $L/D \cong 20$. Le PB05 et le PB20 sont respectivement des suspensions de polybutène et de 4.3% et de 17.6% en masse de fibres de verre.

B.2.2. Mesures rhéologiques

Les expériences ont été effectuées avec des rhéomètres à contrainte imposée le RheoScope (ThermoHaake) et à déformation imposée l'ARES (Rheometric Scientific). Une géométrie de disques concentriques a été choisie et utilisée dans cette étude. Le diamètre des plaques utilisées est de 50 mm, et l'entrefer entre les deux plaques varie de 1.8 à 2 mm. La configuration de cône-plan n'est pas idéale pour des suspensions de fibres à cause de l'entrefer faible en comparaison avec la longueur des fibres. Malgré cela, pour une meilleure observation en microscopie sur le RheoScope, le plateau supérieur a été remplacé par un cône tronqué de 35 mm de diamètre avec un angle de 4° et l'entrefer est

de 0.140 mm. Les essais ont été effectués à une température de 25°C pour ces composites à matrice polybutène.

B.2.3. Étude morphologique avec le RheoScope 1

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'orientation des fibres dans ces systèmes chargés de fibres, une étude morphologique a été réalisée en parallèle avec des mesures rhéologiques. Le rhéomètre rotationnel RheoScope 1 est muni d'un microscope optique dont le montage est présenté à la figure B.1. Le rhéomètre est constitué d'un mobile tournant qui sera mis en contact avec un échantillon préalablement disposé sur un plan de mesure inférieur en borosilicate, lui-même vissé sur une plaque thermostatisée. Le microscope est inclus sous la cellule et il peut être déplacé selon le rayon de la géométrie rotative ce qui modifie l'épaisseur d'échantillon observé dans le cas du cône. Pour une observation de l'échantillon, une obturation est effectuée dans la plaque afin de laisser un champ d'observation assez large pour faire converger le faisceau de lumière. Le rotor supérieur avec une surface en inox 316L ou en titane est considéré comme un miroir optique permanent.

La configuration du montage microscopique impose que l'on traverse 3 mm de verre. Le microscope est donc équipé d'un objectif long frontal pour des grossissements de 5 fois qui permet un travail à 17 mm de l'échantillon pour une profondeur de champs de 13 μm. La résolution permet de discriminer des particules supérieures à une dizaine de micromètres.

La qualité d'inertie optique et thermique du plan inférieur est un des points essentiels pour l'obtention d'une image microscopique sans artefact. Le borosilicate a permis de garantir une non-biréfringence. Une régulation homogène est garantie au dixième de degré près.

Le générateur de lumière excite un filament avec une puissance constante de 150 watts qui émet des photons principalement dans la gamme du visible. Le spectre de

longueurs d'onde balayé est non homogène. L'histogramme des longueurs d'onde montre que 40% des ondes générées sont comprises entre 500 et 570 nm. La source produit aussi des infrarouges qui sont immédiatement filtrés pour éviter le chauffage de l'échantillon observé. Le signal optique est récupéré sur une caméra CCD de 1/3 de pouce. Ainsi un signal digital de 680×420 pixels est exploitable pour des analyses d'images ultérieurement.

Dans l'étude effectuée, nous avons dû repérer la position du point de focalisation pour pouvoir interpréter correctement la position des fibres observées dans le champ de vitesse.

B.3. Résultats et discussion

B.3.1. Étude rhéologique

La figure B.2 montre les données en démarrage (en géométrie plan-plan) pour la suspension modèle, PB20, pour deux valeurs de vitesse de déformation imposée, 0.1 et 5 s^{-1}. A la figure B.2a, pour le premier essai positif à 0.1 s^{-1}, notez que le démarrage est très rapide et la viscosité atteint un maximum à une déformation de 10.

Le pic de viscosité est dû à la présence des fibres puisque le polybutène est newtonien. Au départ les fibres ont une orientation aléatoire, et sous un écoulement en cisaillement elles s'orientent dans la direction de l'écoulement. Le pic de viscosité est dû à la rotation et l'orientation privilégiée des fibres dans le plan de cisaillement. La plupart des fibres passent par un angle de 45° au sommet de ce pic (Laun 1984) pour s'orienter dans le plan de cisaillement en arrivant au palier du régime permanent. Dans un second essai consécutif positif, une vitesse de déformation positive a été immédiatement appliquée après le premier essai positif. On remarque qu'aucun pic de viscosité n'est observé et la viscosité atteint rapidement un pseudo-plateau avant d'atteindre le plateau du régime établi. Dans un (premier) essai consécutif négatif en démarrage, une vitesse de déformation négative a été immédiatement appliquée après l'essai positif. On note clairement que le premier plateau transitoire est au même niveau que celui du deuxième

essai consécutif positif. Le premier plateau transitoire est attribué à la déformation non-affine pour des fibres alignées dans la direction de l'écoulement. Ensuite un très grand pic de viscosité le suit à une déformation de presque 20. Ce pic de retour est dû au basculement de la plupart des fibres dans le sens opposé. Un même comportement a été obtenu pour les composites de polypropylène fibres de verre courtes (Carreau *et al.* 2002). Barbosa et *al.* (2000) ont également obtenu un comportement similaire pour le PDMS chargé de fibres de nylon. Même si les fibres sont orientées en arrivant au plateau du régime établi de l'essai positif, mais elles ne sont pas totalement alignées dans le sens de l'écoulement. En changeant le sens de l'écoulement, les fibres se tournent avec un angle plus petit que 180° et elles se réorientent à nouveau dans le sens opposé. En continuant l'expérience dans la même direction et la direction opposée, comme on peut observer l'allure des courbes sont reproductibles. À une grande vitesse de déformation imposée ($5\ s^{-1}$), les résultats de la figure B.2b confirment l'allure des courbes pour l'écoulement de retour, mais le plateau transitoire ne peut être observé pour le second essai consécutif positif.

La figure B.2c présente un comportement peu normal pour les différences de contraintes normales, $N_1 - N_2$. Pour le premier essai positif en démarrage, $N_1 - N_2$ atteint rapidement un plateau à un niveau différent de zéro. Ensuite à des déformations plus grandes que 10, un grand pic est observé et finalement $N_1 - N_2$ diminue à une valeur constante qui est identique à celle du premier plateau. L'amplitude de ce pic de contrainte normale est beaucoup plus grand que celui de la viscosité et plus décalé dans le temps. Ramazani *et al.* (1997) reportent des résultats similaires. Le deuxième essai positif en démarrage montre un même comportement sauf que le pic disparaît. Pour un essai consécutif négatif en démarrage, $N_1 - N_2$ a une valeur négative avant l'augmentation et montre un petit pic positif, correspondant au pic de retour observé pour la viscosité avant d'atteindre une valeur de régime établi. Les valeurs négatives des contraintes normales sont attribuées à une déformation non-affine lors du changement de direction de l'écoulement. En changeant une autre fois le sens d'écoulement (le troisième essai

positif), le même comportement est observé. Pour un quatrième essai sans changer le sens d'écoulement un comportement établi sans aucun pic est observé. Une suspension semi-diluée, le PB05, montre un comportement similaire avec des amplitudes de pic et de pic de retour plus faibles que celles du PB20.

La figure B.3 présente les résultats normalisés en démarrage en fonction de la déformation pour le PB05 et le PB20 à de différentes vitesses de cisaillement. Pour démontrer la reproductibilité, plusieurs résultats d'une même vitesse de déformation ont été reportés dans ces graphiques. La figure B.3a montre la viscosité réduite des essais de retour pour le PB05. On remarque que les pics de retour se produisent dans une même plage de déformation de 35, à une déformation plus élevée que celui du PB20. Les deux différents niveaux entre le pseudo-plateau et le plateau du régime établi respectivement avant et après le pic de retour dus à la déformation non-affine disparaissent dans le cas d'une suspension moins concentrée. La figure B.3b montre la viscosité réduite des essais de retour pour le PB20. On peut constater que les pics de retour se situent dans une même plage de déformation, et leur amplitude diminue avec la vitesse. On pourrait donc supposer qu'un seul mécanisme domine au niveau du pic de retour, le basculement des fibres dans le plan de cisaillement. La figure B.3c montre la viscosité réduite des deuxièmes essais positifs pour le PB20. On peut remarquer qu'une courbe maîtresse peut être tracée dans laquelle la transition entre le pseudo-plateau et le plateau du régime établi se situe à une déformation de 0.1 quelle que soit la vitesse de déformation imposée.

La figure B.3d présente la force normale réduite en fonction de la déformation pour des essais de retour. Les pics de force normale se situent dans une même plage de déformation quelle que soit la vitesse de cisaillement.

B.3.2. Étude morphologique

La figure B.4 montre des échantillons du PB20 observés à l'aide du microscope optique du RheoScope avec une géométrie cône-plan. Dans cette figure on observe l'échantillon à une position radiale de $r = 11$ mm et une épaisseur de $z = 0.060$ mm dans

un entrefer local de $h = 0.80$ mm. Les fibres les plus distinctes sont celles les plus proches de la paroi fixe voisine du microscope. La figure B.4a présentant un échantillon non-cisaillé du PB20 montre les fibres réparties de façon aléatoire. Sur le RheoScope, lors d'un cisaillement en transitoire des suspensions concentrées, dû aux forces hydrodynamiques, les fibres commencent à bouger et suivre l'écoulement.

Elles tournent avec une période très courte pour les fibres les plus courtes (jusqu'à une longueur de 50 μm) et une période plus longue pour les plus longues fibres. Les courtes fibres ne s'arrêtent pas de tourner dans une suspension semi-diluée aussi bien que dans une suspension concentrée. Dans une suspension semi-diluée, elles tournent avec une période plus ou moins longue qui dépend au rapport de forme des fibres et leur concentration dans le système. Tandis que dans une suspension concentrée, sous l'effet d'encombrement des voisines, les fibres s'alignent suivant les lignes du courant. Comme les fibres sont des fibres rigides orientées selon des lignes de courant courbées, il existe donc un certain angle entre ces dernières et les fibres. La figure B.4b présente l'échantillon du PB20 cisaillé en fluage à une contrainte imposée de 10 Pa pendant 1000 secondes au niveau du plateau du régime établi. Lors de cette étude, deux couches du matériau avec deux comportements de fibres ont été remarquées. Un effet de paroi existe dans la couche proche de la paroi inférieure sur les fibres. Elles peuvent rester collée à la paroi ou bouger à une vitesse inférieure au champ de vitesse appliqué. Les fibres les plus distinctes dans l'image 4b sont les fibres proches de la paroi inférieure et comme on peut le constater, elles ne sont pas orientées tandis que la plupart des fibres situées au cœur de l'échantillon sont alignées dans le sens de l'écoulement.

En arrêtant le cisaillement et en le reprenant immédiatement dans la direction opposée, le réseau de fibres orientées formé lors du cisaillement précédent doit se réorienter dans le sens de l'écoulement en retrouvant son image miroir. À cause de ce réseau, les fibres se basculent difficilement dans la suspension concentrée et c'est pourquoi un premier pseudo-plateau est observé avant le pic de retour.

À une concentration moins élevée, au niveau des pics de retour, indépendamment du réseau de fibres moins dense formé, les fibres se réorientent dans le sens de l'écoulement en retrouvant leurs images miroirs. C'est pourquoi les deux niveaux de plateaux dus à la déformation non-affine disparaissent pour les suspensions semi-diluées. Au niveau d'une déformation de 20 pour le PB20, le pic de retour, les fibres se basculent dans le plan de rotation avec chaque changement de direction du cisaillement. Après le pic de retour l'écoulement est redevenu quasi-affine et le nouveau réseau de fibres suit l'écoulement avec une viscosité à un niveau du plateau du régime établi. Cette explication est aussi valable dans le cas où le sens du cisaillement ne serait pas changé dans un essai consécutif à de faible contrainte ou vitesse de déformation.

B.4. Conclusion

L'utilisation de fibres courtes en suspensions concentrées dans les thermoplastiques industriels est courante. La présence de ces fibres provoque des comportements rhéologiques complexes. Leur mouvement dans les écoulements est difficile à étudier car il faut travailler en température et parce que le matériau est opaque. Cette étude sur un fluide modèle transparent et fluide à température ambiante a permis d'observer les mouvements des fibres et mesurer les caractéristiques rhéologiques à l'aide d'un rhéomètre équipé d'un microscope optique. Les observations en suspensions concentrées montrent que la rotation d'une fibre est ralentie ou bloquée par les fibres voisines. Le lien entre la rotation des fibres et la mesure de pics a été clairement établi.

Les essais transitoires ont été effectués dans la direction d'aller et de retour. Les allures des courbes de viscosité et de différence de contraintes normales mesurées sont les mêmes que celles mesurées pour des thermoplastiques chargés (Carreau *et al.* 2002), excepté pour le premier pic aller qui est directement fonction de l'état d'orientation dans l'échantillon initial. Ceci nous amène à penser que les mouvements de fibres dans les composites industriels sont semblables.

L'étude dynamique de l'orientation des fibres effectuée à l'aide du RheoScope 1 est réalisée dans le plan de cisaillement seulement, donc une étude complémentaire dans le plan de vorticité doit être effectuée sur les composites du polypropylène à l'aide des microscopes optique et électronique à balayage.

Remerciements

Ce travail a été effectué dans le cadre du programme de collaboration de France-Québec.

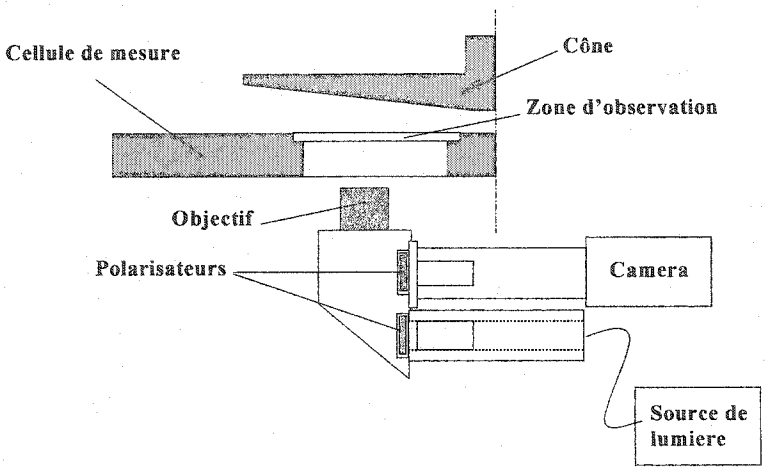
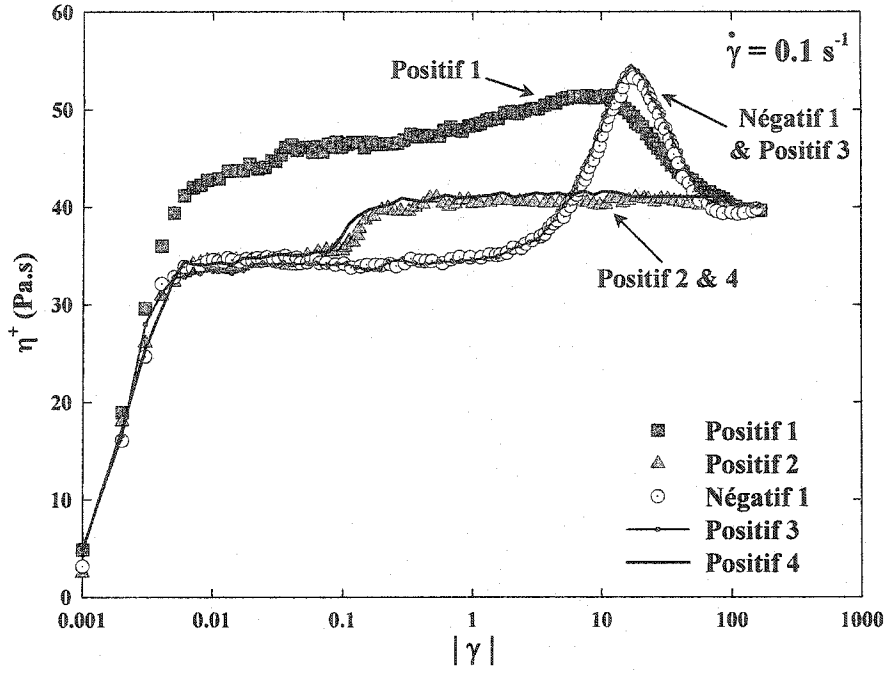
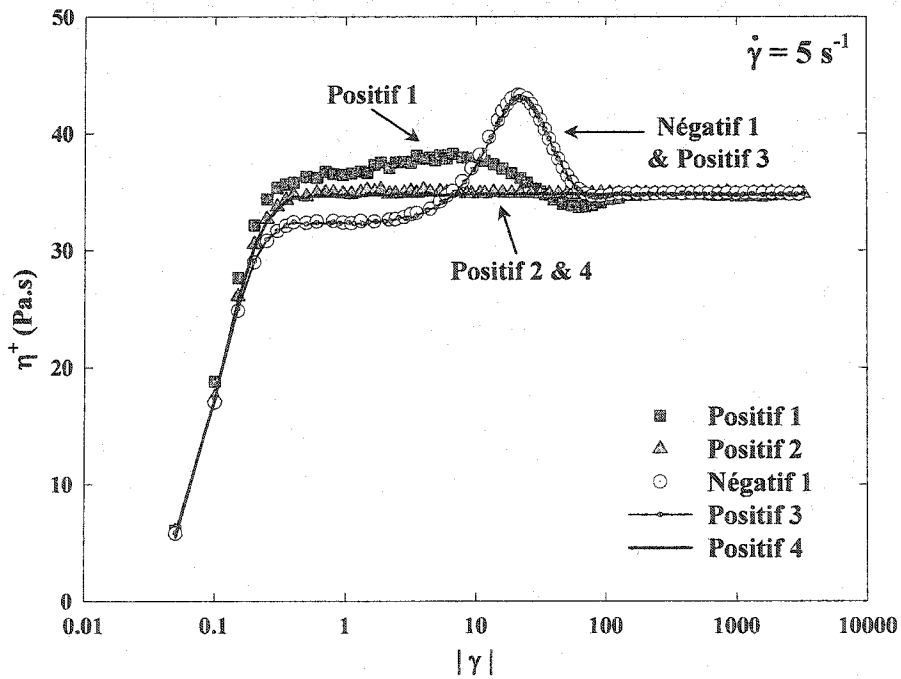


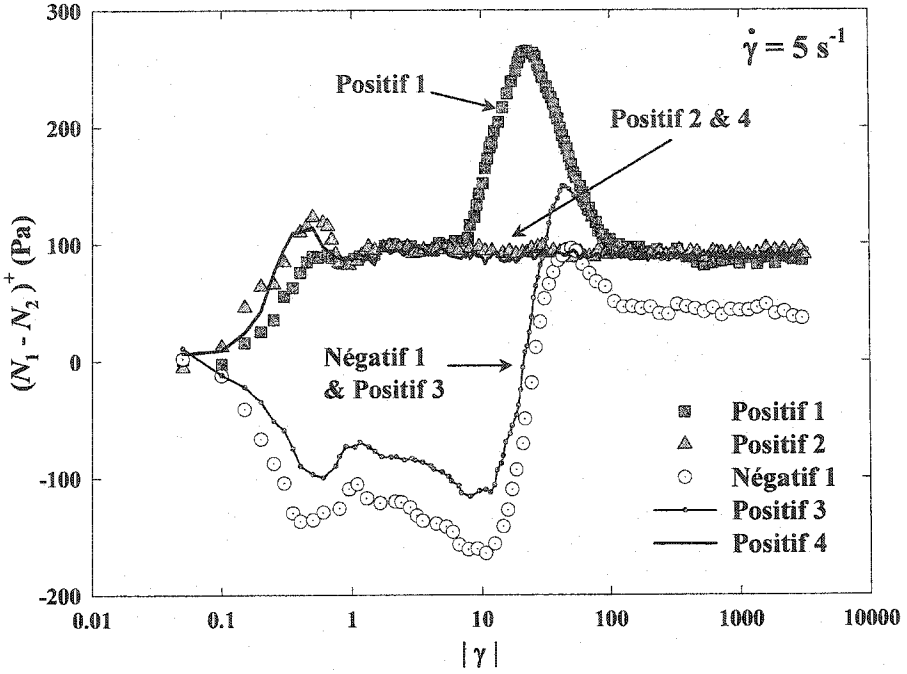
Figure B.1. Schéma de principe du microscope inséré sous la cellule cône-plan du RheoScope.


$\dot{\gamma} = 0.1\ s^{-1}$
Positif 1
Négatif 1
& Positif 3
Positif 2 & 4
Positif 1
Positif 2
Négatif 1
Positif 3
Positif 4
η^+ (Pa.s)
$|\gamma|$
0
10
20
30
40
50
60
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000

(a)

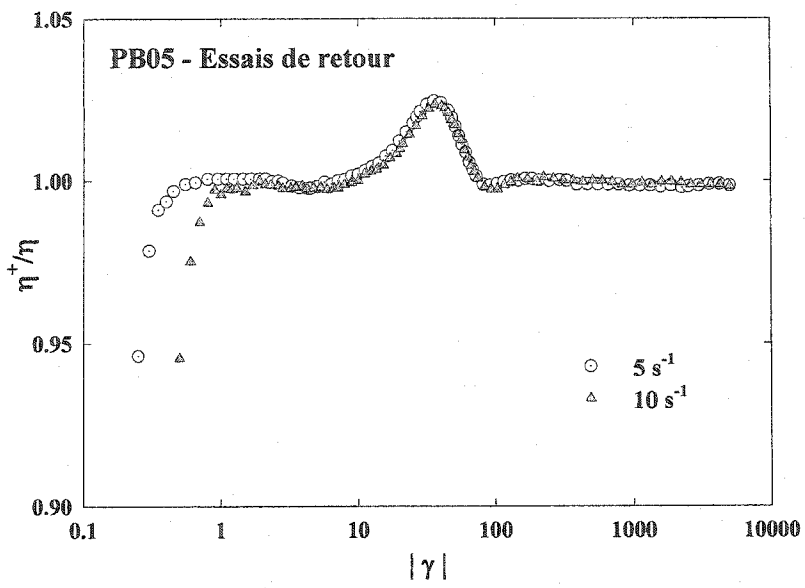

$\dot{\gamma} = 5\ s^{-1}$
Positif 1
Négatif 1
& Positif 3
Positif 2 & 4
Positif 1
Positif 2
Négatif 1
Positif 3
Positif 4
η^+ (Pa.s)
$|\gamma|$
0
10
20
30
40
50
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000

(b)

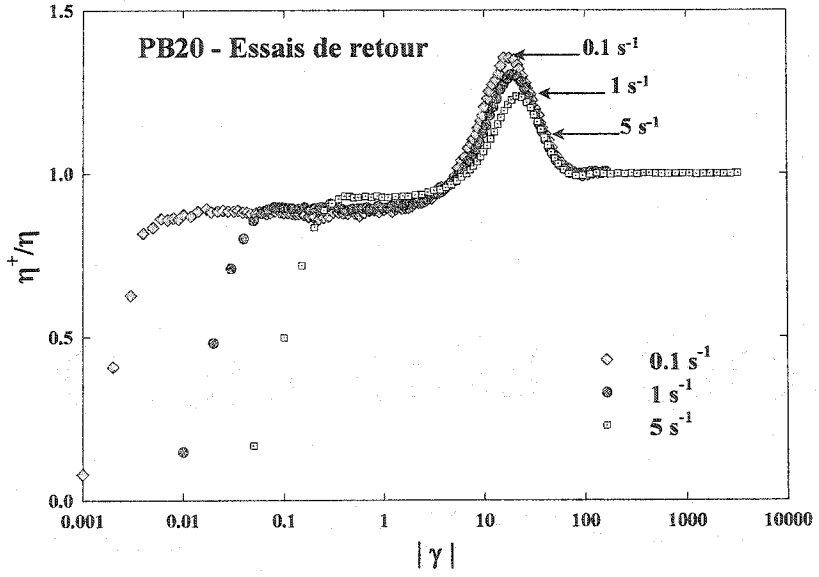


(c)

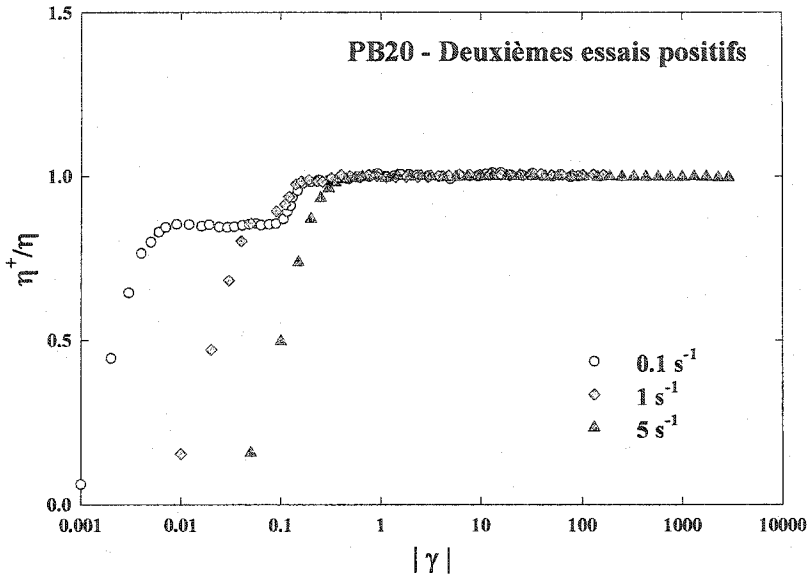
Figure B.2. Essais consécutifs en démarrage sur un même échantillon du PB20. (a) Viscosité en fonction de la déformation pour des essais effectués à 0.1 s^{-1}; (b) Viscosité en fonction de la déformation pour des essais effectués à 5 s^{-1}; (c) Première différence de contraintes normales en fonction de la déformation pour des essais effectués à 5 s^{-1}.


PB05 - Essais de retour
1.05
1.00
0.95
0.90
η+/η
0.1
1
10
100
1000
10000
|γ|
5 s-1
10 s-1

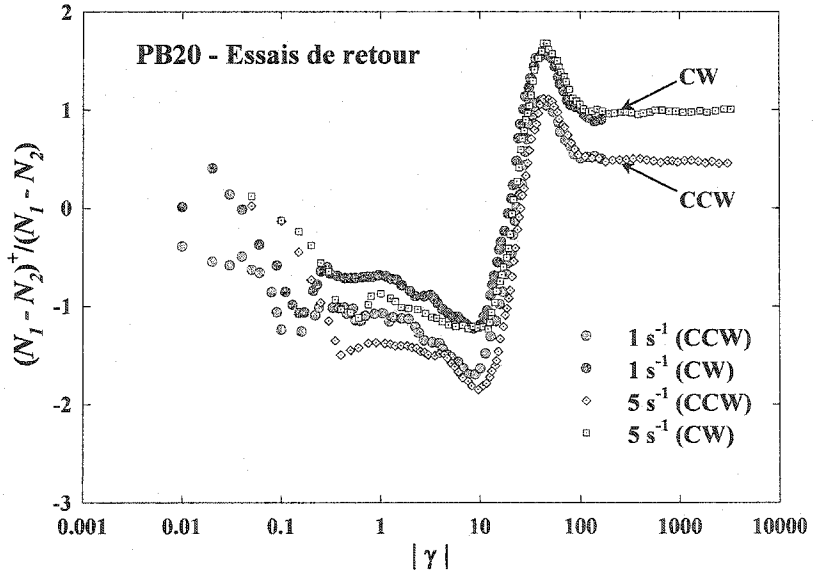
(a)


PB20 - Essais de retour
1.5
1.0
0.5
0.0
η+/η
0.001
0.01
0.1
1
10
100
1000
10000
|γ|
0.1 s-1
1 s-1
5 s-1
0.1 s-1
1 s-1
5 s-1

(b)



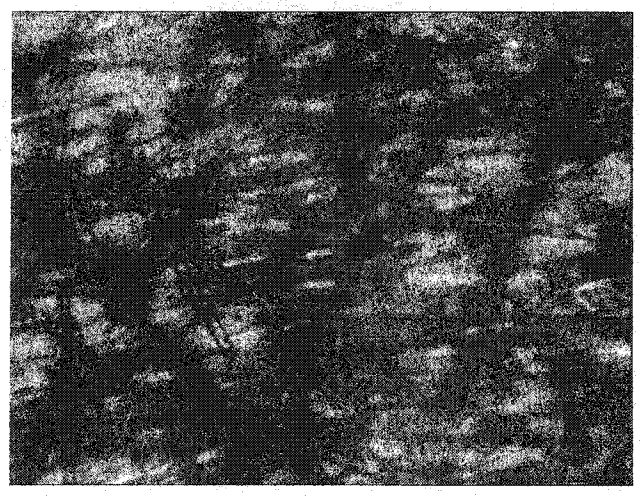
(c)



(d)

Figure B.3. Résultats normalisés des essais consécutifs en fonction de la déformation en démarrage sur des échantillons du PB05 et du PB20 à de différentes vitesses imposées de 0.1 à 10s^{-1}. (a) Viscosité réduite pour des essais de retour sur le PB05 ; (b) Viscosité réduite pour des essais de retour sur le PB20 ; (c) Viscosité réduite pour des deuxièmes essais positifs sur le PB20 ; (d) Force normale réduite pour des essais de retour sur le PB20.

(a) PB20 non-cisaillé



(b) PB20 au niveau du plateau du régime permanent

Figure B.4. Échantillons du PB20 observés à l'aide du microscopie optique du RO1 avec un objectif de ×5. (a) PB20 non-cisaillé; (b) PB20 cisaillé en fluage à une contrainte de 10 Pa pendant 1000 secondes au niveau du plateau du régime établi.

ANNEXE C –ÉTUDE MORPHOLOGIQUE

C.1. Introduction

L'étude rhéologique des suspensions de fibres courtes ne peut être séparée d'une étude morphologique en parallèle. Dans ce travail, la plus grande importance a été attribuée à l'étude rhéologique suivie du développement et la modification des modèles et l'étude morphologique n'a pas été approfondie. Pourtant, une étude morphologique a été effectuée sur des composites du polypropylène fibres courtes et également sur les suspensions fluides de fibres. Dans cette annexe, les distributions de longueur et de l'orientation des fibres seront présentées.

C.2. Longueur des fibres

Les fibres utilisées dans la préparation des composites et des suspensions de fibres étudiées dans ce travail, sont des fibres de verre courtes avec une même distribution de longueur. Afin de bien décrire les suspensions, les fibres utilisées doivent être caractériser. La distribution de la longueur et la longueur moyenne des fibres ont été donc mesurées. La longueur nominale des fibres donnée par le fournisseur des composites (Société Basell) est de 500 μm, mais selon les observations effectuées, des fibres d'une longueur de 800 μm ont été mesurées.

Les composites de polypropylène - fibres de verre courtes utilisé (Hostacom G3 N01L, Société Basell) lors de l'étude rhéologique ont été mélangés avec un antioxydant (Irganox B225, Ciba Co.) à l'aide d'un mélangeur interne (Brabender) afin de prévenir la dégradation thermique. Le procédé du mélange (avec une vitesse de rotation de la vis de 40 rev/min, un temps de séjour de 4 min et une température du mélangeur de 200 °C) peut briser les fibres. Dans la mesure de la longueur des fibres, les matériaux mélangés dans le mélangeur interne ont été utilisés. Ces échantillons ont été calcinés dans un four à 600 °C pendant 30 à 35 min afin d'éliminer la matrice thermoplastique. Un logiciel

d'analyse d'image (Visilog) nous a permis d'effectuer des mesures à partir de clichés obtenus en microscopie optique. L'histogramme de distribution de longueur des fibres est donnée dans la figure C.1. La longueur moyenne en masse, $L_w = \sum_i n_i L_i^2 / \sum_i n_i L_i$, et la longueur moyenne en nombre, $L_n = \sum_i n_i L_i / \sum_i n_i$, ont été également calculées et sont respectivement égales à 385 et 300 µm (L_w/L_n = 1.28).

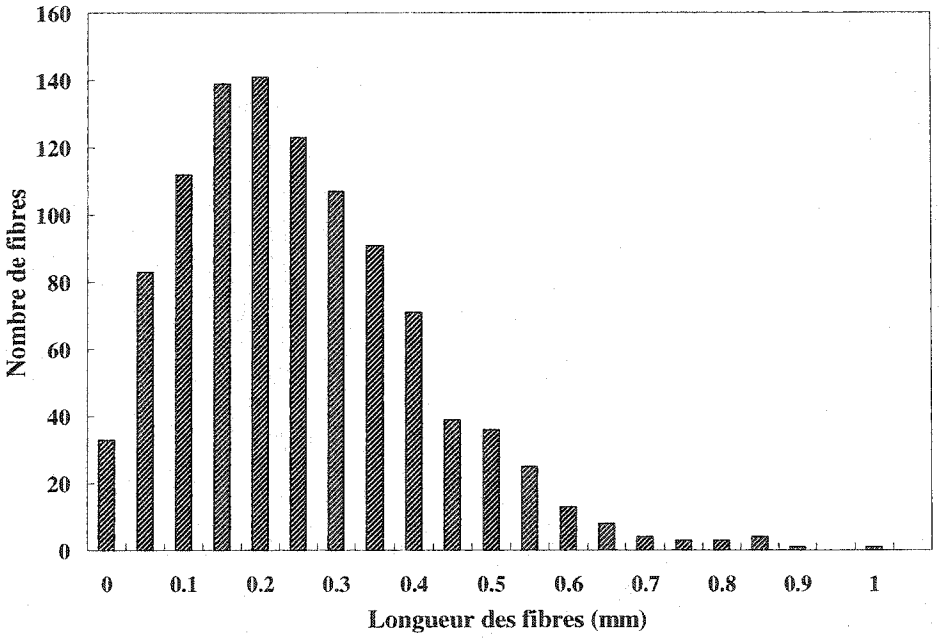


Figure C.1. Histogramme de distribution de longueur de fibres d'un échantillon de PP30, cisaillé dans le mélangeur interne avec une vitesse de rotation de la vis de 40 rev/min, un temps de séjour de 4 min et une température du mélangeur de 200°C.

C.3. Orientation des fibres

Afin de mieux comprendre l'évolution de l'orientation des fibres dans du polypropylène chargé de fibres, une étude morphologique préliminaire a été réalisée en parallèle avec des mesures rhéologiques. Des échantillons moulés, pastilles de 25 mm de diamètre et de 1.8 mm d'épaisseur, ont été préparés en effectuant une cryofracture. Comme une plus grande déformation est appliquée au bord des pastilles lors du

cisaillement dans une géométrie de disques concentriques dans un rhéomètre, les fractures ont été effectuées sur le bord de la pastille à ¾ du rayon (figure C.2). Une partie des échantillons a été préparée pour des observations en microscopie électronique en balayage (MEB). Pour cela on doit plaquer les échantillons d'une fine couche d'or – platine. Cette couche est déposée au rythme de 50 Å/min durant 7 min, donc 350 Å au total. Le MEB a été utilisé pour l'observation globale des échantillons (un grossissement de 100X).

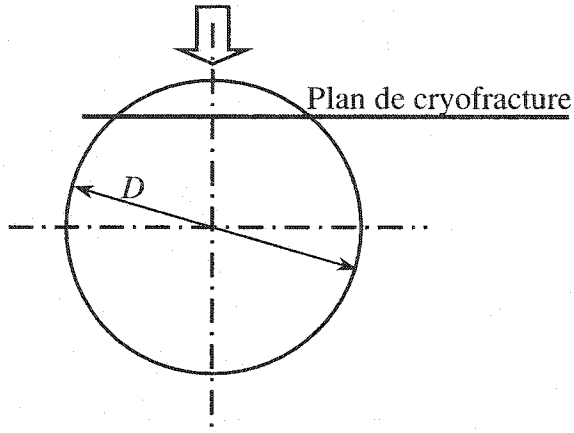


Figure C.2. Plan de cryofracture des pastilles de 25 mm de diamètre.

La partie opposée de chaque échantillon utilisé lors des observations en MEB, a été utilisée pour des observations en microscopie optique et les mesures de l'orientation. Pour mesurer l'orientation des fibres, les échantillons ont été polis selon la méthode métallographique jusqu'à l'obtention d'un fini miroir. La dernière étape de polissage de la surface des échantillons coulés dans l'époxy, doit se faire à l'alumine de 1 micron. À l'aide des micrographes prises en microscopie optique (Snappy) et une table digitalisante, les axes des ellipses et leurs angles peut être calculés.

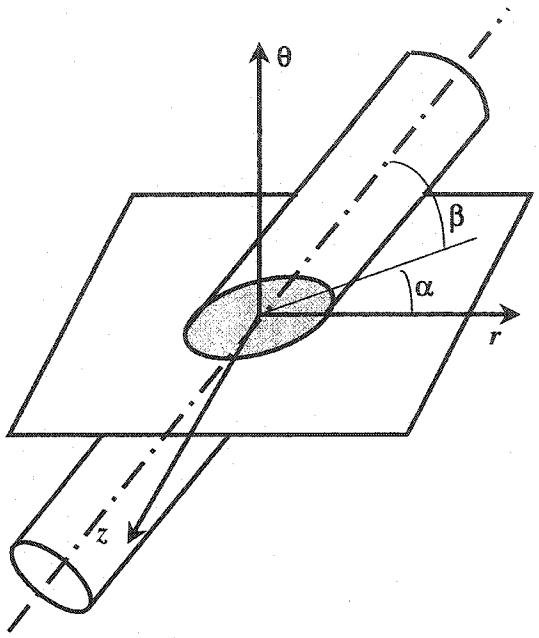


Figure C.3. Système d'axes pour la mesure des angles α et β.

La méthode d'analyse la plus utilisée pour la mesure de l'orientation se base sur la mesure des ellipses apparentes sur la surface provenant de la coupure des fibres. En utilisant le facteur de forme de l'ellipse (grand axe/petit axe) et la direction du grand axe, on peut retrouver l'orientation en trois dimensions de la fibre originale. Les définitions des angles a et b sont utilisées à la figure C.3 et la figure C.4 présente le plan de polissage d'un échantillon coupé et la définition des longueurs utilisées pour mesurer l'angle β. a et b sont respectivement le petit et le grand axes de l'ellipse. L'angle α est défini comme étant l'angle dans le plan de l'ellipse et sin β = a/b.

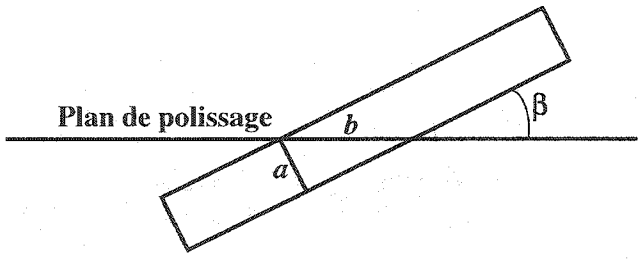


Figure C.4. Définition des longueurs utilisées pour mesurer l'angle β.

La prise des mesures d'orientation peut générer une erreur importante lorsque les fibres s'orientent selon une direction préférentielle, car la probabilité de couper une fibre perpendiculaire au plan de coupe est beaucoup plus grande que d'en couper une parallèle au plan. Afin de s'assurer d'obtenir des mesures fiables, certains auteurs ont proposé des corrections (Fischer et Eyerer 1988, Bay et Tucker 1992, Thiery 1991). Dans ce travail, la correction de Thierry (1991) a été choisie et utilisée. Cette correction est établie sur un facteur de correction basé sur l'aire des ellipses : Facteur de correction = $S_i / \sum_i S_i$. Cette surface S_i est à la fois dépendante du diamètre de la fibre et de la concentration des fibres.

Pour mieux connaître l'état d'orientation des fibres dans un échantillon, le tenseur de l'orientation doit être calculé. À partir des angles a et b mesurés, le vecteur unitaire directeur des fibres, **p**, a des composants égaux à :

$$p_\theta = \sin\beta$$
$$p_r = \cos\beta\cos\alpha$$
$$p_z = \cos\beta\sin\alpha$$

Le calcul des termes du tenseur se réduit à une somme sur les fibres (Ausias 1991) :

$$a_{\theta\theta} = \oint p_\theta p_\theta \Psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{n}\sum \sin^2\beta_i$$
$$a_{rr} = \oint p_r p_r \Psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{n}\sum \cos^2\beta_i \cos^2\alpha_i$$
$$a_{zz} = \oint p_z p_z \Psi(\mathbf{p}) d\mathbf{p} = \frac{1}{n}\sum \cos^2\beta_i \sin^2\alpha_i$$

où Ψ est la fonction de distribution de l'orientation des fibres et n est le nombre des fibres.

Des échantillons, cisaillés à de différentes conditions dans un rhéomètre, ont été utilisés pour des observations en microscopie. Une étude similaire a été effectuée

également sur des suspensions modèles de fibres à l'aide du rhéomètre RheoScope 1 (ThermoHaake) qui est muni d'un microscope optique (voir annexe B). Dans ce travail préliminaire sur les composites du polypropylène, un seul échantillon sur une seule concentration (PP20) pour chaque condition a été étudié et la reproductibilité des mesures n'a pas été vérifiée. Par la suite, un exemple de micrographe prise en microscopie optique a été uniquement présenté pour l'échantillon non-cisaillé du PP20. Le tableau C.1 résume les résultats obtenus par cette étude préliminaire.

Tableau C.1. Résultats obtenus pour le PP20 par la mesure de l'orientation pour différentes conditions de cisaillement à T = 200°C.

Conditions du cisaillement			Nombre d'ellipses mesurées	α (°)	β (°)
Contrainte (Pa)	Durée (s)	Correspondance sur la courbe de viscosité transitoire			
0	0	-	1563	28	28
600	100	Pic de viscosité	179	28	53
600	7000	Plateau du régime établi	860	34	56
600 -600	7000 2400	Pic de retour	-	-	-

C.3.1. Échantillon non-cisaillé de PP20

Afin de connaître l'orientation des fibres dans une pastille moulée avant tout essai rhéologique, un échantillon non-cisaillé de PP20 a été préparé pour la mesure de l'orientation. Exceptionnellement, cet échantillon a été fracturé au milieu de la pastille pour permettre un balayage complet en rayon et également en épaisseur. Les figures C.5 et C.6 montrent respectivement le PP20 observé au MEB et à la microscopie optique. Dans la figure C.5, le bord de l'échantillon a été donné comme repère. Dans ce micrographe, les fibres et les cavités apparentes dans le polymère (dus aux fibres arrachées lors de la cryofracture), nous montrent une orientation aléatoire des fibres dans

l'échantillon. Cette observation étant qualitative, doit être quantifiée par la mesure des angles des fibres pour nous donner plus d'information sur l'état d'orientation des fibres.

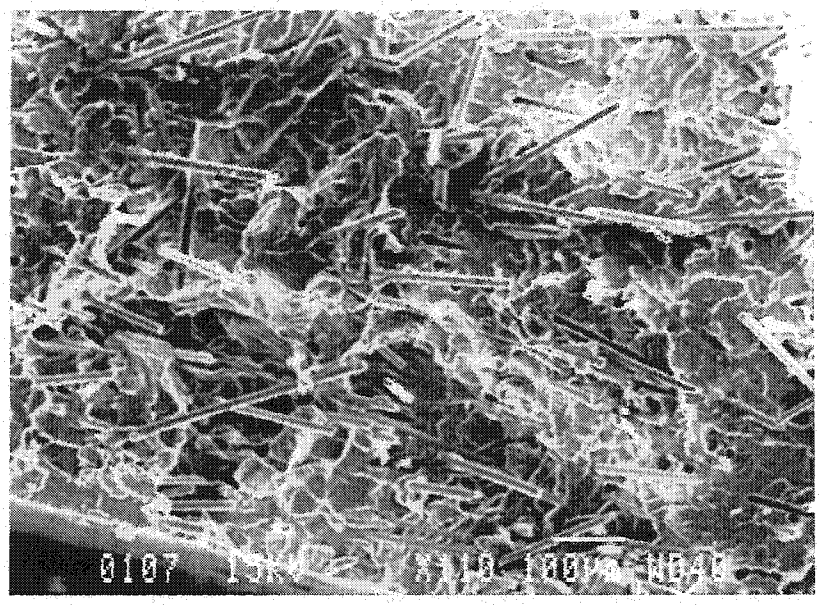


Figure C.5. Échantillon PP20 non-cisaillé observé à l'aide de MEB.

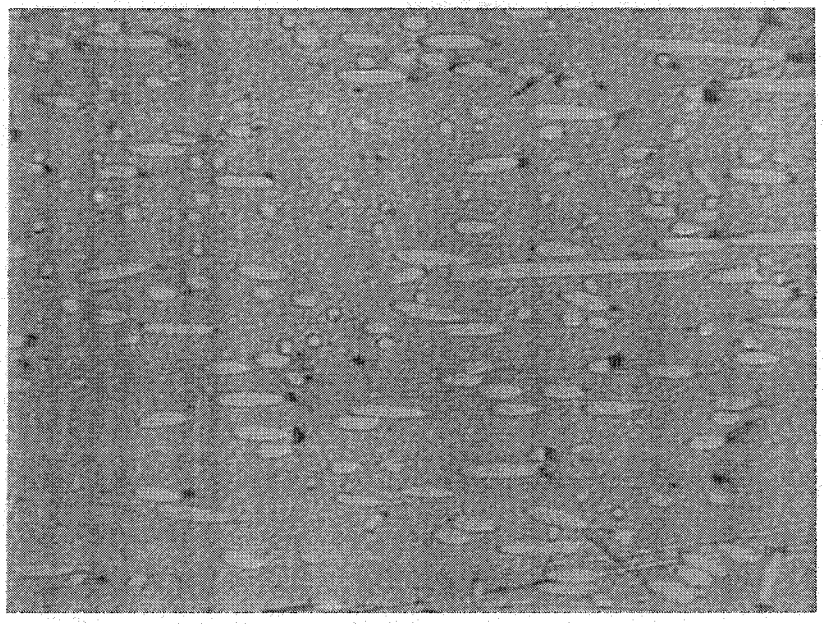
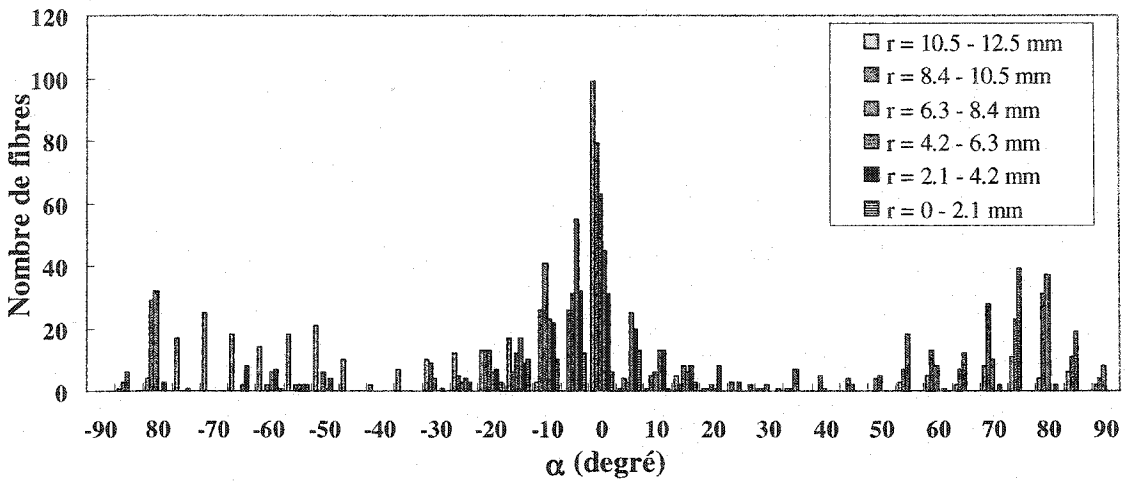
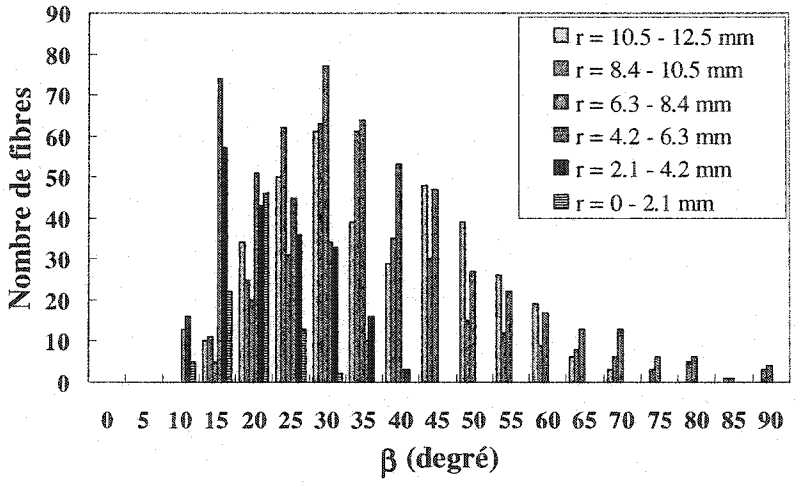


Figure C.6. Échantillon PP20 non-cisaillé observé à l'aide de la microscopie optique. Les ellipses observées ont servi pour la mesure de l'orientation.

La figure C.6 montre une micrographe utilisé pour mesurer l'orientation des fibres dans l'échantillon. À l'aide de la méthode expliquée dans le chapitre C.3, les mesures des angles α et β ont été effectuées tout en balayant le rayon et l'épaisseur de l'échantillon.



(a)



(b)

Figure C.7. Histogramme de distribution de l'orientation des fibres de l'échantillon de PP20 non-cisaillé. (a) Angle α; (b) Angle β.

La figure C.7 présente l'histogramme des angles α et β dans cet échantillon non-cisaillé. Comme on peut le constater dans la figure C.7a, la plupart des fibres ont un angle

α de $\pm 30^{\circ}$. L'angle moyen en nombre de α est 28°, ce qui confirme que les fibres ont tendance à s'orienter dans le plan de compression des pièces moulées par la compression. La figure C.7b montre la distribution des angles β des fibres. Pour un grand nombre mesuré de fibres (plus de 1500) un angle moyen de 28° a été calculé. Pour mieux connaître l'état d'orientation des fibres, les composants du diagonal du tenseur d'orientation, $\mathbf{a}_2$, ont été également calculés :

$$a_{\theta\theta} = 0.489$$
$$a_{rr} = 0.252$$
$$a_{zz} = 0.258$$

En comparant ces valeurs calculées avec les valeurs théoriques pour un état isotrope des fibres, $a_{\theta\theta} = a_{rr} = a_{zz} = 0.333$, nous constatons une différence entre ces valeurs pour l'état initial des fibres. Cette différence peut être due à la façon de préparer les échantillons (moulage par compression) et également les mesures des angles qui ne sont que des mesures préliminaires sur un seul échantillon. Dans les calculs, l'état initial de l'orientation des fibres est considéré comme étant isotrope en 3D (Ausias 1992).

C.3.2. Échantillon cisaillé de PP20 (pic de viscosité)

Pour mieux connaître l'orientation des fibres au niveau du pic de viscosité un échantillon cisaillé à une contrainte de 600 Pa pendant 100 s a été prélevé. La figure c.8 montre le PP20 observé au MEB. Comme on peut constater sur cette micrographe, la plupart des fibres ont un angle très petit, sauf pour celles qui sont arrachées de la résine. Pour avoir des informations quantitatives une mesure a été effectuée et les angles α et β sont respectivement égaux à 28° et 53° (voir le tableau C.1). Le tenseur de l'orientation calculé pour cette condition est :

$$a_{\theta\theta} = 0.585$$
$$a_{rr} = 0.332$$
$$a_{zz} = 0.083$$

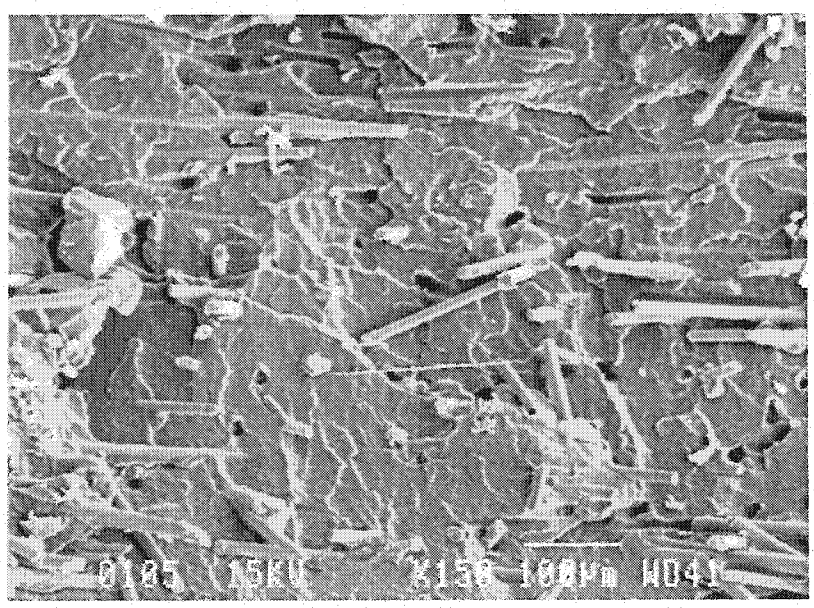


Figure C.8. Échantillon PP20 cisaillé sous une contrainte de 600Pa pendant 100 s (au niveau de pic de viscosité), observé à l'aide de MEB (150X).

Ces valeurs du tenseur d'orientation nous montrent que les fibres sont déjà orientées dans la direction de l'écoulement. Un plus grand nombre de mesures doit être effectué sur plusieurs échantillons pour avoir des données plus fiables, afin de pouvoir en déduire de conclusions correctes.

C.3.3. Échantillon cisaillé de PP20 (plateau du régime établi)

L'orientation des fibres, au niveau du plateau du régime permanent dans les mesures rhéologiques, a été étudiée avec le prélèvement d'un échantillon cisaillé à une contrainte de 600 Pa pendant 7000 s. La figure C.9 montre le PP20 observé au MEB. Le bord de l'échantillon est montré comme repère. À l'exception des fibres libres arrachées lors de la fracture, nous constatons que la plupart des fibres ont une orientation préférentielle. La figure C.10 montre l'histogramme de la distribution des angles b des fibres pour cet échantillon cisaillé. La mesure effectuée pour cet état d'orientation montre des angles α et β respectivement égaux à 34^{o} et 56^{o}.

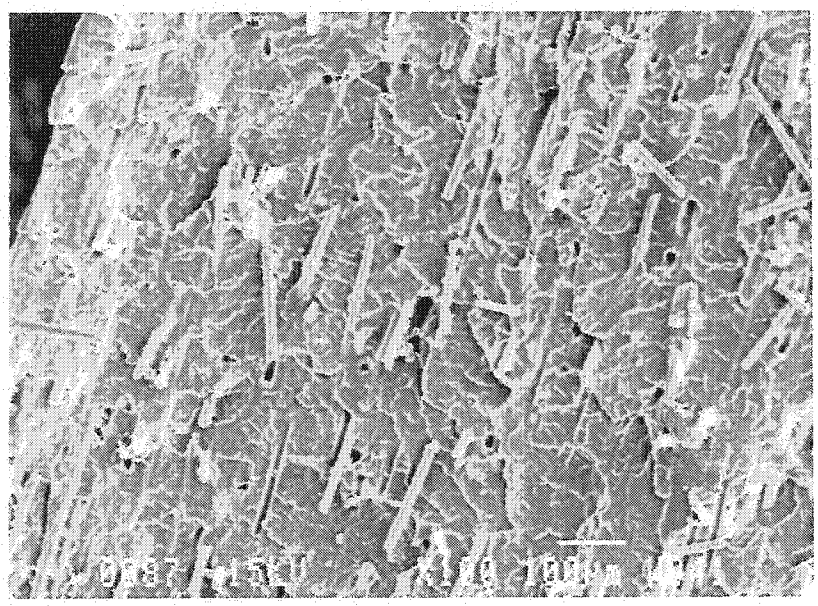


Figure C.9. Échantillon PP20 cisaillé sous une contrainte de 600Pa pendant 7000 s (au niveau du plateau du régime permanent), observé à l'aide de MEB (100X).

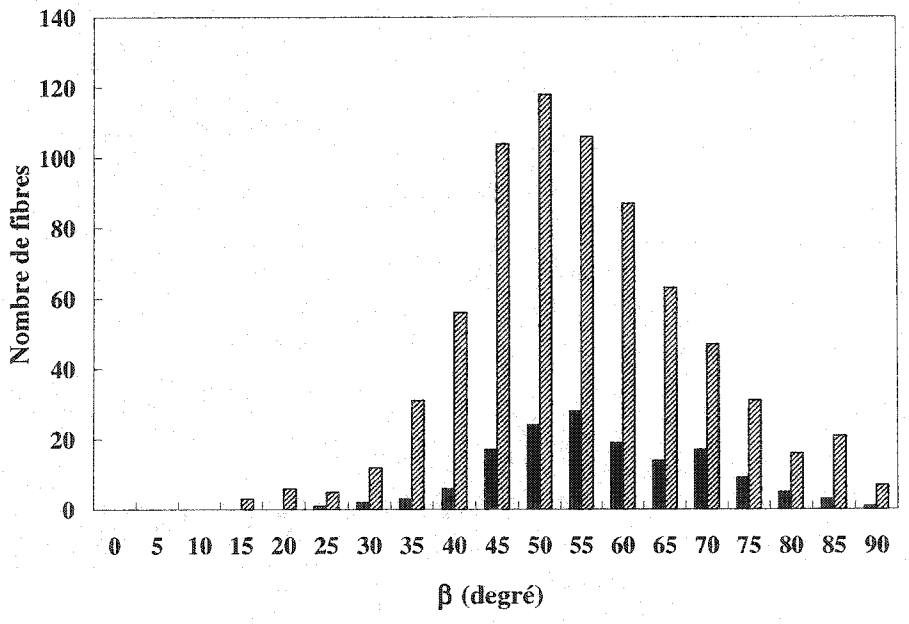


Figure C.10. Histogramme de distribution de l'angle β des fibres de l'échantillon de PP20 cisaillé sous une contrainte de 600Pa pendant 7000 s (au niveau du plateau du régime permanent).

Le tenseur de l'orientation calculé pour cette condition est :

$$a_{\theta\theta} = 0.612$$
$$a_{rr} = 0.307$$
$$a_{zz} = 0.081$$

Ces valeurs pour le tenseur d'orientation nous montrent que les fibres sont orientées dans la direction de l'écoulement et cette orientation est plus prononcée en comparaison avec l'état des fibres au niveau du pic de viscosité. Pourtant il existe une différence avec une orientation préférentielle totale dans le sens de l'écoulement avec le composant $a_{\theta\theta}$ = 1. Cette différence peut être due à la courbure de l'échantillon et les fibres rigides assez grandes pour donner un système idéal de l'écoulement en cisaillement simple. Pour avoir plus de précision, plus de mesures doivent être réaliser sur plusieurs échantillons pour chaque condition.

C.3.4. Échantillon cisaillé de PP20 (pic de retour)

Au niveau du pic de retour sur la courbe de la viscosité transitoire, un échantillon de PP20 a été prélevé. L'échantillon a été à une contrainte de 600 Pa, pendant 7000 s suivi d'une même contrainte pendant 2400 s dans le sens inverse. La figure C.11 montre le PP20 observé au MEB. De façon qualitative, on constate que la plupart des fibres semblent orientées avec un faible angle α. À cause de la dégradation de la matrice, évidente dans la micrographe, la préparation de l'échantillon au polissage n'a pas été possible et aucune mesure de l'orientation n'a pas pu être effectuée pour cette condition.

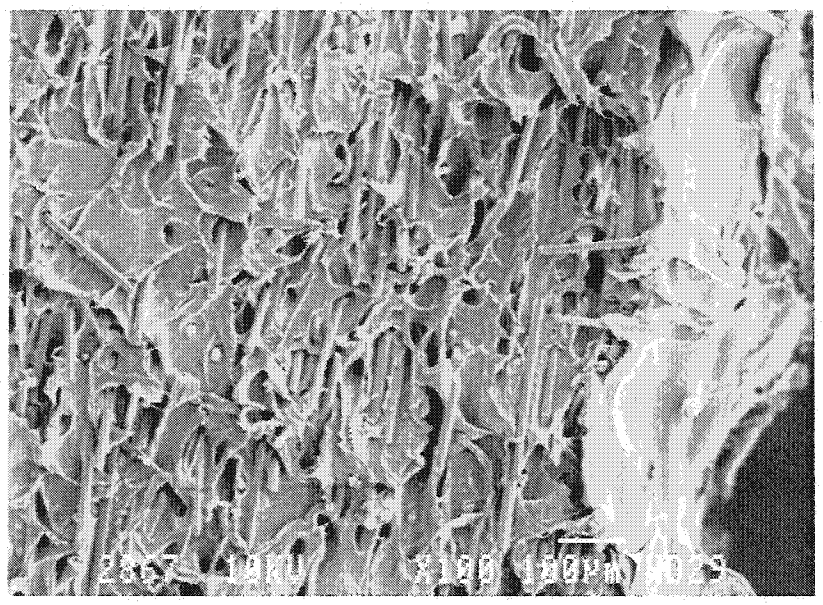


Figure C.11. Échantillon PP20 cisaillé sous une contrainte de 600Pa pendant 7000 s suivi d'une contrainte de 600 Pa pendant 2400 s dans le sens inverse (au niveau du pic de retour), observé à l'aide de MEB (100X).

ANNEXE D – CODES DE PROGRAMMES

Les modèles ont été programmés en MatLab, dans cette partie, les programmes des modèles généralisé de Jeffery et Folgar et Tucker ont été résumés. Comme dans le MatLab, tous les produits tensoriels et vectoriels n'existaient pas, ils ont été définis dans des « subroutines » dont le programme principal les utilise.

D.1. Équations d'évolution de a_2 et b (modèle généralisé de Jeffery)

```
function dB = EvolutionExtJef(t, Av, flag, L, closure);

%  DB compute a 6x1 column vector of derivatives for the conformation tensor where
%  t = time (not used, but must be present for the MatLab ODE integration)
%  Av = the current orientation (in 24x1 column vector form)
%  flag = a character string used by MatLab ODE integrators
%  L = the velocity gradient tensor (3x3 matrix form)
%  closure = the closure approximation (e.g., 'E' for ORE closure)

global AT
global II
global lamb
global Lb
global Lc
global K
global kbT
global power
global FractionVolfibre
global neff

Av1=Av(1:18);
Av2=Av(19:24);
A1 = vec2tens3(Av1);                % Velocity tensor in 3x3x3 tensor form
A2 = vec2tens(Av2);                 % Orientation tensor in 3x3 matrix form
A4 = ortho(A2, closure);            % 4th-order orientation tensor (6x6)
W  = (L-L');                        % Vorticity tensor
D  = (L+L');                        % Strain rate tensor
gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));    % Scalar strain rate

dFdA = neff * kbT * ( - 0.5*inv(A2) - K*A2 + 1.5*eye(3));        % F = Free Energy
IB = product2x3(A1,II);
E1 = product3x2(AT,D);
E2 = permute(E1,[3 2 1]);
ATD= tens323vec6(E2);
ATGD = product6x1(A4, ATD);
E3 = product3x2(AT,dFdA);
E4 = permute(E3,[3 2 1]);
ATA= tens323vec6(E4);
TRIC = trace(inv(A2));
```

```
%  ---- Extended Jeffery's model + Interaction fiber-fiber ----
%  ---- Equation (20) ----

dA(1:18)  = tens32vec( - 0.5 * product2x3(A1,W) ...          % Convection terms
                 - 2 * product6x1(A4, ATA) ...               % F-F Interactions
                 - Lb * neff * gammadot * ( IB - 0.5 * lamb * product6x1(A4, ATD) ) );
                                                             % Dissipative terms

%  ---- Equation (18) ----

dA(19:24) = tens2vec( 0.5 * ( A2*W + (A2*W)' ) ...           % Convection terms
                 - ( product3x3(AT,IB) + (product3x3(AT,IB))' ) ...
                 + Lc*kbT*neff * gammadot *...
                              (- (TRIC/6) * ( A2 - (eye(3)/3) ) ...
                              - K * ( - A2*A2 + (A2/3) + (trace(A2*A2))/3 - (eye(3)/9) ) ) );
                                                             % Dissipative terms
dB = dA';

return                                   % return derivative in 6x1 column vector form
```

D.2. Équation d'évolution de a_2 (modèle modifié de Jeffery)

```
function dB = EvolutionModJef(t, Av, flag, L, closure);

%  DB compute a 6x1 column vector of derivatives for the conformation tensor where
%  t = time (not used, but must be present for the MatLab ODE integration)
%  Av = the current orientation (in 24x1 column vector form)
%  flag = a character string used by MatLab ODE integrators
%  L = the velocity gradient tensor (3x3 matrix form)
%  closure = the closure approximation (e.g., 'E' for ORE closure)

global lamb
global Lc
global kbT
global K
global power
global alpha
global FractionVolfibre
global neff

A2 = vec2tens(Av);                  % Orientation tensor in 3x3 matrix form
A4 = ortho(A2, closure);            % 4th-order orientation tensor (6x6)
R4 = diag( [1 1 1 2 2 2], 0);       % used for contracted-notation products
W = (L-L');                         % Vorticity tensor
D = (L+L');                         % Strain rate tensor
gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));    % Scalar strain rate
TRIC = trace(inv(A2));

%  ---- Modified Jeffery's model (Equation 23)

dB = tens2vec ( 0.5 * ( A2*W + (A2*W)' ) ...          % Convection terms
                - 0.5 * lamb * ...                    % Convection terms
                  ( vec2tens(A4*R4*tens2vec(D)) + ( vec2tens(A4*R4*tens2vec(D)) )' ...
                          - ( product4x2bis(A4,D) + ( product4x2bis(A4,D) )' ) ) ...
                + Lc*kbT*neff * gammadot * ...              % Diffusion terms
                  (- (TRIC/6) * ( A2 - (eye(3)/3) ) ...
                   - K * ( - A2*A2 + (A2/3) + (trace(A2*A2))/3 - (eye(3)/9) ) ) );

return                              % return derivative in 6x1 column vector form
```

D.3. Équation d'évolution de a_2 (modèle de Folgar et Tucker)*

```
function dB = EvolutionJef(t, Av, flag, L, CI, closure);

%  DB compute a 6x1 column vector of derivatives for the conformation tensor where
%  t = time (not used, but must be present for the MatLab ODE integration)
%  Av = the current orientation (in 24x1 column vector form)
%  flag = a character string used by MatLab ODE integrators
%  L = the velocity gradient tensor (3x3 matrix form)
%  closure = the closure approximation (e.g., 'E' for ORE closure)

global lamb
global alpha

A2 = vec2tens(Av);                  % Orientation tensor in 3x3 matrix form
A4 = ortho(A2, closure);            % 4th-order orientation tensor (6x6)
R4 = diag( [1 1 1 2 2 2], 0);       % used for contracted-notation products
W  = (L-L');                        % Vorticity tensor
D  = (L+L');                        % Strain rate tensor
gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));    % Scalar strain rate

%  ---- Folgar-Tucker-Jeffery's model ----

dB = tens2vec( 0.5*(A2*W - W*A2) ...
              + 0.5*lamb*(A2*D + D*A2 - 2*vec2tens(A4*R4*tens2vec(D))) ...
              + 2*CI*gammadot*(eye(3)-3*A2) );

% ---- Introduction of the slip coefficient alpha ----
dB = alpha*dB;

return                              % return derivative in 6x1 column vector form
```

* Les programmes décrivant le modèle de Folgar et Tucker ont été développés par Pr. Charles L. Tucker III que j'aimerai remercier pour nous les avoir communiqués.

D.4. Équation constitutive (modèle généralisé de Jeffery)

```
function sigma = ContrainteModJef( A2, closure, L );

global eta0
global lamb
global Lc
global kbT
global K
global neff
global n

A4 = ortho(A2, closure);              % 4th-order orientation tensor (6x6)
R4 = diag( [1 1 1 2 2 2], 0);         % used for contracted-notation products
W  = (L-L');                          % Vorticity tensor
D  = (L+L');                          % Strain rate tensor
gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));      % Scalar strain rate

dFdA = kbT * ( - 0.5*inv(A2) - K*A2 + 1.5*eye(3));        % F = Free energy
TRdFdA = trace(dFdA);
DA=diag(A2);
Dia=DA(1)+DA(2)+DA(3);
IA = inv(A2);

%  ---- Equation (25) Suitable for all approximations ----

sigma = - eta0*D + lamb * kbT * neff * ...
                    ( 1.5 * ( (TransfLLIJ(A4)) + (TransfLLIJ(A4))' ...
                            - (TransfILJL(A4)) - (TransfILJL(A4))' ) ...
              + ( (product4x2bis(A4,IA)) + (product4x2bis(A4,IA))' ...
              - (vec2tens(A4*R4*tens2vec(IA)) + (vec2tens(A4*R4*tens2vec(IA)))' ) ) ...
              + K * ( (product4x2bis(A4,A2)) + (product4x2bis(A4,A2))' ...
              - ( vec2tens(A4*R4*tens2vec(A2)) + (vec2tens(A4*R4*tens2vec(A2)))' ) ) );

return                                % return derivative in 6x1 column vector form
```

D.5. Équation constitutive (modèle de Lipscomb)

```
function sigma = Lipscomb (A2, closure, L);

global eta0
global FractionVolfibre
global mu1
global mu2

A4 = ortho(A2, closure);              % 4th-order orientation tensor (6x6)
R4 = diag( [1 1 1 2 2 2], 0);         % used for contracted-notation products
D  = (L+L');                          % strain rate tensor
gammadot=sqrt(0.5*trace(D*D));        % scalar strain rate

sigfibre = vec2tens(A4*R4*tens2vec(D));

sigma = -eta0*(D + FractionVolfibre*(mu1*D + mu2*sigfibre));
```

D.6. Programmes exécutables

D.6.1. Régime établi

```
%  THIS VERSION CALCULATES AND PLOTS THE STEADY STATE BEHAVIOR

for j = 1:61;                          % At each shear rate:
    if j==1
      L=zeros(3);
      strain=0.001;
      L(2,1)=strain,                   % Simple shear flow
      %L(1,1) = - 0.5*strain;          % Elongational flow
      %L(2,2) = - 0.5*strain;          % Elongational flow
      %L(3,3) = 1*strain,              % Elongational flow

%  ---- Modified Jeffery ----
      Azero=eye(3)/3;                  % a(i,j) initial-isotropic status

%  ---- Extended Jeffery ----
      %Avzero = zeros(24,1);
      %Av1zero= Avzero(1:18);          % b(i,j,k) initial
      %Avzero(19)=1/3;
      %Avzero(20)=1/3;
      %Avzero(21)=1/3;
      %Av2zero= Avzero(19:24);         % a(i,j) initial-isotropic status
      %Avzero=cat(1, Av1zero, Av2zero);
    else
      strain=10^(log10(strain)+0.1);
      L(2,1)=strain,                   % Simple shear flow
      %L(1,1) = - 0.5*strain;          % Elongational flow
      %L(2,2) = - 0.5*strain;          % Elongational flow
      %L(3,3) = 1*strain,              % Elongational flow

%  ---- Modified Jeffery ----
      Azero=A2;

%  ---- Extended Jeffery ----
      %Avzero= Av;
    end

  W  = (L-L');                         % Vorticity tensor
  D  = (L+L');                         % Strain rate tensor
  gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));     % Scalar strain rate []=1/s
```

```
   time=100/gammadot;
   tspan=[0 time];

%  ---- Integrate the ODE ----
odeset('RelTol', 1e-6, 'AbsTol', 1e-9);

%  ---- Folgar and Tucker ----
[T,Av] = ode45('EvolutionJef', tspan, tens2vec(Azero), [], L, CI, closure);

%  ---- Modified Jeffery ----
[T,Av] = ode45('EvolutionModJef', tspan, tens2vec(Azero), [], L, closure);

%  ---- Extended Jeffery ----
[T,Av] = ode45('EvolutionExtJef', tspan, [Av1zero; Av2zero], [], L, closure);

for i = length(T);
   A2 = vec2tens(Av(i,:)');          % for Jef. and Mod. Jef.
   Av2= Av(i,19:24);
   Av1= Av(i,1:18);
   A1 = vec2tens3(Av1);
   A2 = vec2tens(Av2);               % for Ext. Jef.
   A4 = ortho(A2, closure);          % re-compute A4 at each time

%  ---- Extended & Modified Jeffery ----
   sigma = ContrainteModJef( A2, closure, L );

%  ---- Lipscomb ----
   sigma = Lipscomb (A2, closure, L);

%  ---- Rheological properties ----
   eta = -( sigma(2,1)/(gammadot) );
   n1 = (sigma(1,1) - sigma(2,2));
   n2 = (sigma(2,2) - sigma(3,3));
   etaelong = -(sigma(3,3) - sigma(1,1))/gammadot;
   N1_N2 = n1-n2;
   Gama = T * gammadot;
   TR = trace (A2),
   Eta(i) = eta;
   N1(i) = n1;
   Etaelong(i) = etaelong;
end
Results(j,:) = [gammadot, eta, n1, n2];
end
```

```
save Results.txt Results -ascii

figure(1);
semilogx(gammadot,Eta,'b-');
xlabel('shear rate');
ylabel('Viscosity');
hold on;

figure(2);
semilogx(gammadot,N1,'b-');
xlabel('shear rate');
ylabel('N_1 - N_2');
hold on;
```

D.6.2. Régime transitoire (aller)

```
%  THIS VERSION CALCULATES AND PLOTS VISCOSITY, NORMAL
%  STRESSES, Aij AND Bijk

odeset('RelTol', 1e-6, 'AbsTol', 1e-9);
%  Integrate the ODE
%  ---- Extended Jeffery model ----
[T,Av] = ode45('EvolutionExtJef', tspan, [Av1zero; Av2zero], [], L, closure);

%  ---- Modified Jeffery model ----
[T,Av] = ode45('EvolutionModJef', tspan, (Avzero), [], L, closure);

%  ---- Folgar and Tucker model ----
[T,Av] = ode45('EvolutionJef', tspan, tens2vec(Azero), [], L, CI, closure);

A66 = zeros(size(T));
for i = 1:length(T);

%  ---- Extended Jeffery model ----
   Av2= Av(i,19:24);
   Av1= Av(i,1:18);
   A1 = vec2tens3(Av1);
   A2 = vec2tens(Av2);

%  ---- Modified Jeffery or Folgar and Tucker model ----
   A2 = vec2tens(Av(i,:)');

   A4 = ortho(A2, closure);          % re-compute A4 at each time
   A66(i) = A4(6,6);                 % and save the desired component

%  ---- Extended Jeffery model ----
   sigma = ContrainteModJef( A2, closure, L );

%  ---- Lipscomb constitutive equation ----
  sigma = ContrainteJef( Av, closure, L );

   eta = -( sigma(2,1)/(gammadot) );
   %etaelong = -(sigma(3,3) - sigma(1,1))/gammadot;
   n1 = (sigma(1,1) - sigma(2,2));
   n2 = (sigma(2,2) - sigma(3,3));
   N1_N2 = n1-n2;
```

```
   Eta(i,:) = eta;
   N1(i,:) = n1;
   N2(i,:) = n2;
   N1N2(i,:) = N1_N2;
   %Etaelong(i,:) = etaelong;
   Gama = T * gammadot;
   TR(i) = trace (A2),
end

Av1retour=Av1;
Av2retour=Av2;

if i==length(T)
   etainf=eta;
else
   eta=eta;
end
for i=1:length(T);
   Etaadd(i,:)=Eta(i,:)/etainf;
end

%if i==length(T)
%   etaelonginf=etaelong;
%else
%   etaelong=etaelong;
%end
%for i=1:length(T);
%   Etaelongadd(i,:)=Etaelong(i,:)/etaelonginf;
%end

if i==length(T)
   N1N2inf=N1_N2;
else
   N1_N2=N1_N2;
end
for i=1:length(T);
   N1N2add(i,:)=N1N2(i,:)/N1N2inf;
end

if i==length(T)
   N1inf=n1;
else
   n1=n1;
end
```

```
for i=1:length(T);
   N1add(i,:)=N1(i,:)/N1inf;
end

if i==length(T)
   N2inf=n2;
else
   n2=n2;
end
for i=1:length(T);
   N2add(i,:)=N2(i,:)/N2inf;
end

%  ---- Plot with line only ----
%  ---- Plot A1212 vs strain ----
figure(1)
plot(T,A66,'b-');
xlabel('Gama');
ylabel('Fourth-order component A_{1212}');
hold on;
aa = [Gama,A66];
save A66.txt aa -ascii

%  ---- Plot viscosity vs strain ----
figure(2);
plot(Gama,Etaadd,'r-');
xlabel('Gama');
ylabel('Viscosite reduite');
hold on;

%  ---- Plot elongational viscosity vs strain ----
%figure(3);
%plot(Gama,Etaelong,'b-');
%xlabel('Gama');
%ylabel('Viscosite elongationelle reduite');
%hold on;
%Elong1Cal = [Gama, Etaelong, Etaelongadd];
%save Elong1.txt Elong1Cal -ascii

%  ---- Plot N1-N2 vs strain ----
figure(4);
plot(Gama,N1N2add,'r-');
xlabel('Gama');
```

```
ylabel('N1-N2');
hold on;

%  ---- Save the results ----
Aller1Cal = [Gama, Eta, Etaadd, N1, N1add, N2, N2add, N1N2, N1N2add];
save Aller1.txt Aller1Cal -ascii

%  ---- Plot Aij vs strain ----
figure(5);

%  ---- Modified Jeffery model ----
plot(Gama,Av(:,1), Gama,Av(:,2), Gama,Av(:,3),
     Gama,Av(:,4), Gama,Av(:,5), Gama,Av(:,6));

%  ---- Extended Jeffery model ----
plot(Gama,Av(:,19), Gama,Av(:,20), Gama,Av(:,21), ...
     Gama,Av(:,22), Gama,Av(:,23), Gama,Av(:,24));
xlabel('Gama');
ylabel('Aij');
legend('A_{11}', 'A_{22}', 'A_{33}', 'A_{23}', 'A_{31}', 'A_{12}',-1);
hold on;

yy = [Gama,Av(:,1), Av(:,2), Av(:,3), Av(:,6)];
yy = [Gama,Av(:,19), Av(:,20), Av(:,21), Av(:,24)];
save A2aller.txt yy -ascii

%  ---- Plot Bijk vs strain for Extended Jeffery model ----
figure(6);
plot(Gama,Av(:,1),  Gama,Av(:,2),  Gama,Av(:,3),'+', ...
     Gama,Av(:,4),'p',  Gama,Av(:,5),'o',  Gama,Av(:,6), ...
     Gama,Av(:,7),  Gama,Av(:,8),  Gama,Av(:,9), ...
     Gama,Av(:,10),'p', Gama,Av(:,11), 'd', Gama,Av(:,12), ...
     Gama,Av(:,13),'+', Gama,Av(:,14),'d', Gama,Av(:,15), ...
     Gama,Av(:,16), Gama,Av(:,17), Gama,Av(:,18), 'MarkerSize', 2);
xlabel('Gama');
ylabel('Bijk');
legend('B_{111}', 'B_{221}', 'B_{331}', 'B_{231}', 'B_{311}', 'B_{121}', ...
       'B_{112}', 'B_{222}', 'B_{332}', 'B_{232}', 'B_{312}', 'B_{122}', ...
       'B_{113}', 'B_{223}', 'B_{333}', 'B_{233}', 'B_{313}', 'B_{123}',-1);

zz = [Gama,Av(:,1),  Av(:,2),  Av(:,3),  Av(:,4),  Av(:,5),  Av(:,6), ...
            Av(:,7),  Av(:,8),  Av(:,9),  Av(:,10), Av(:,11), Av(:,12), ...
            Av(:,13), Av(:,14), Av(:,15), Av(:,16), Av(:,17), Av(:,18)];
```

```
save Baller.txt zz -ascii
```

D.6.3. Régime transitoire (retour)

```
%  THIS VERSION CALCULATES AND PLOTS VISCOSITY, NORMAL
% THIS VERSION CALCULATES AND PLOTS REDUCED VISCOSITY, Aij AND
Bijk

odeset('RelTol', 1e-6, 'AbsTol', 1e-9);
%  Integrate the ODE
%  ---- Extended Jeffery model ----
[T,Av] = ode45('EvolutionExtJef', tspan, [Av1zero; Av2zero], [], L, closure);

%  ---- Modified Jeffery model ----
[T,Av] = ode45('EvolutionModJef', tspan, (Avzero), [], L, closure);

%  ---- Folgar and Tucker model ----
[T,Av] = ode45('EvolutionJef', tspan, tens2vec(Azero), [], L, CI, closure);

A66 = zeros(size(T));
for i = 1:length(T);

%  ---- Extended Jeffery model ----
   Av2= Av(i,19:24);
   Av1= Av(i,1:18);
   A1 = vec2tens3(Av1);
   A2 = vec2tens(Av2);

%  ---- Modified Jeffery or Folgar and Tucker model ----
   A2 = vec2tens(Av(i,:)');

   A4 = ortho(A2, closure);          % re-compute A4 at each time
   A66(i) = A4(6,6);                 % and save the desired component

%  ---- Extended Jeffery model ----
   sigma = ContrainteModJef( A2, closure, L );

%  ---- Lipscomb constitutive equation ----
  sigma = ContrainteJef( Av, closure, L );

   etaR = -( sigma(2,1)/(gammadot) );
   n1R = (sigma(1,1) - sigma(2,2));
   n2R = (sigma(2,2) - sigma(3,3));
```

```
   N1_N2R = n1R-n2R;
   EtaR(i,:) = etaR;
   N1R(i,:) = n1R;
   N2R(i,:) = n2R;
   N1N2R(i,:) = N1_N2R;
   GamaR = T * gammadot;
  %TR(i) = trace (A2),
end

Av1retour=Av1;
Av2retour=Av2;

if i==length(T)
   etainf=eta,
else
   eta=eta;
end
for i=1:length(T);
   EtaRadd(i,:)=EtaR(i,:)/etainf;
end

if i==length(T)
   N1N2inf=N1_N2,
else
   N1_N2=N1_N2;
end
for i=1:length(T);
   N1N2Radd(i,:)=N1N2R(i,:)/N1N2inf;
end

if i==length(T)
   N1inf=n1;
else
   n1=n1;
end
for i=1:length(T);
   N1Radd(i,:)=N1R(i,:)/N1inf;
end

if i==length(T)
   N2inf=n2;
else
   n2=n2;
end
```

```
for i=1:length(T);
   N2Radd(i,:)=N2R(i,:)/N2inf;
end

%  ---- Plot with line only ----
%  ---- Plot A1212 vs strain ----
figure(1)
plot(GamaR,A66,'b-');
xlabel('Gama');
ylabel('Fourth-order component A_{1212}');
hold on;
aa = [GamaR,A66];
save A66r.txt aa -ascii

%  ---- Plot viscosity vs strain ----
figure(2);
semilogx(GamaR,EtaR,'b-');
xlabel('Gama');
ylabel('Viscosite reduite');
hold on;

%  ---- Plot N1-N2 vs strain ----
figure(4);
plot(GamaR,N1N2Radd,'b-');
xlabel('Gama');
ylabel('N1-N2');
hold on;

%  ---- Save the results ----
Retour1Cal = [GamaR, EtaR, EtaRadd, N1R, N1Radd, N2R, N2Radd, N1N2R,
N1N2Radd];
save Retour1.txt Retour1Cal -ascii

%  ---- Plot Aij vs strain ----
figure(5);

%  ---- Modified Jeffery model ----
plot(GamaR,Av(:,1), GamaR,Av(:,2), GamaR,Av(:,3), ...
     GamaR,Av(:,4), GamaR,Av(:,5), GamaR,Av(:,6));

%  ---- Extended Jeffery model ----
plot(GamaR,Av(:,19), GamaR,Av(:,20), GamaR,Av(:,21), ...
     GamaR,Av(:,22), GamaR,Av(:,23), GamaR,Av(:,24));
```

```
xlabel('Gama');
ylabel('Aij');
legend('A_{11}', 'A_{22}', 'A_{33}', 'A_{23}', 'A_{31}', 'A_{12}',-1);
hold on;

vv = [GamaR,Av(:,1), Av(:,2), Av(:,3), Av(:,6)];
vv = [GamaR,Av(:,19), Av(:,20), Av(:,21), Av(:,24)];
save A2retour.txt vv -ascii

%  ---- Plot Bijk vs strain for Extended Jeffery model ----
figure(6);
plot(GamaR,Av(:,1),  GamaR,Av(:,2),  GamaR,Av(:,3), ...
     GamaR,Av(:,4),  GamaR,Av(:,5),  GamaR,Av(:,6), ...
     GamaR,Av(:,7),  GamaR,Av(:,8),  GamaR,Av(:,9), ...
     GamaR,Av(:,10), GamaR,Av(:,11), GamaR,Av(:,12), ...
     GamaR,Av(:,13), GamaR,Av(:,14), GamaR,Av(:,15), ...
     GamaR,Av(:,16), GamaR,Av(:,17), GamaR,Av(:,18));
xlabel('Gama');
ylabel('Bijk');
legend('B_{111}', 'B_{221}', 'B_{331}', 'B_{231}', 'B_{311}', 'B_{121}', ...
       'B_{112}', 'B_{222}', 'B_{332}', 'B_{232}', 'B_{312}', 'B_{122}', ...
       'B_{113}', 'B_{223}', 'B_{333}', 'B_{233}', 'B_{313}', 'B_{123}',-1);

ww = [GamaR,Av(:,1),  Av(:,2),  Av(:,3),  Av(:,4),  Av(:,5),  Av(:,6), ...
                Av(:,7),  Av(:,8),  Av(:,9),  Av(:,10), Av(:,11), Av(:,12), ...
                Av(:,13), Av(:,14), Av(:,15), Av(:,16), Av(:,17), Av(:,18)];
save Bretour.txt ww -ascii
```

D.7. Conditions initiales pour un écoulement en cisaillement simple

D.7.1. Aller

```
%  Set up initial data, for simple shear flow in reverse flow

clear all

global AT
global II
global Lb
global Lc
global lamb
global eta0
global K
global kbT
global alpha
global mu1
global mu2
global power
global neff
global closure
global FractionVolfibre
global xi

Lfibre = 260e-06;                % Average length of fiber []=m;
Dfibre = 14e-06;                 % Average diameter of fiber []=m
LsurD = Lfibre/Dfibre;           % Aspect ratio of fibers
Densitefibre=2500;               % Density of glass fibers []=kg/m^3;
DensiteMatrice=760;              % Density of PP at 200C []=kg/m^3

FractionMassfibre=0.20;          % Mass fraction of fibers;
FractionMassMatrice=1-FractionMassfibre;  % Mass fraction of PP

FractionVolfibre=(FractionMassfibre/Densitefibre) ...
                                 /((FractionMassMatrice/DensiteMatrice) ...
                 +(FractionMassfibre/Densitefibre));
                                 % Volume fraction of fibers;

FractionVolPP=(FractionMassMatrice/DensiteMatrice) ...
                                 /((FractionMassMatrice/DensiteMatrice) ...
                 +(FractionMassfibre/Densitefibre));
                                 % Volume fraction of PP
```

```
rphi=(LsurD)*FractionVolfibre;      % rϕ

VolumeMoyenfibre=(pi*Lfibre*Dfibre^2)/4;      % Average volume of fibers []=m^3
n=FractionVolfibre/VolumeMoyenfibre;          % Number concentration []=m^-3

kb=1.3805e-23;                      % Boltzmann constant []=J/K;
Temp=25+273.15;                     % Absolute temperature []=K
kbT = kb*Temp;

no=2/((3)^(0.5)*Lfibre*Dfibre^2);   % Max numbre concentration []=m^-3
FractionVolfibreMax=0.32;           % Max Volume fraction
                                    % Metzner (1985, JoR) for r=18
NsurNo=FractionVolfibre/FractionVolfibreMax;   % ratio of n Metzner (1985, JoR)

%  ---- Inertia ----
Deff = 15e-6;                       % Effective dimension of fiber
Leff = 300e-6;
VolumeMoyenfibreeff=(pi*Leff*Deff^2)/4; % Effective volume of fibers []=m^3

neff = FractionVolfibre/VolumeMoyenfibreeff;
                                    % Effective number concentration []=m^-3
neff = neff*1^e10                   % Effective number concentration-phenomenology.

meff = neff*VolumeMoyenfibreeff*Densitefibre;   % Mass fraction of fibers

I = zeros(3);

%  ---- For Ellipsoid with the axis d, d, l
I(1,1) = ((Deff/2)^2 + Leff^2)*(meff/5);
I(2,2) = ((Deff/2)^2 + Leff^2)*(meff/5);
I(3,3) = ((Deff/2)^2)*(2*meff/5);

%  ---- For Cylinder with the diameter d and lenght l
I(1,1) = (3*(Deff/2)^2 + Leff^2)*(meff/12);
I(2,2) = (3*(Deff/2)^2 + Leff^2)*(meff/12);
I(3,3) = ((Deff/2)^2)*(meff/2);

%  ---- For Cylinder elliptic with the axis a and b and lenght l
I(1,1) = (3*(Deff/2)^2 + Leff^2)*(meff/12);
I(3,3) = (3*(Deff2/2)^2 + Leff^2)*(meff/12);
I(2,2) = ((Deff/2)^2 + (Deff2/2)^2)*(meff/4);

%  ---- Fitting parameters
```

```
I(1,1) = 1e-7;
I(2,2) = 1e-7;
I(3,3) = 1e-7;

II = inv(I);

AT=cat(3,[0 0 0;0 0 1;0 -1 0],[0 0 -1;0 0 0;1 0 0],[0 1 0;-1 0 0;0 0 0]);
                                        % Alternative tensor;

%  ---- For modified Jeffery and Folgar and Tucker model ----
Avzero = zeros(6,1);                    % a(i,j) initial-isotropic status
Avzero(1)=1/3; Avzero(2)=1/3; Avzero(3)=1/3;
Azero = eye(3)/3;

%  ---- For extended Jeffery model ----
Avzero = zeros(24,1);
Av1zero= Avzero(1:18);                  % b(i,j,k) initial
A1zero=vec2tens3(Av1zero);
Avzero(19)=1/3; Avzero(20)=1/3; Avzero(21)=1/3;
Av2zero= Avzero(19:24);                 % a(i,j) initial-isotropic status
A2zero=vec2tens(Av2zero);

%  ---- Model Parameters ----

lamb = (LsurD^2 - 1)/(LsurD^2 + 1);

C  = 0.001;
Lc = 6*C/(kbT);                         % Kinematic coefficient

CI=0.0028;                              % FT interaction coefficient

Lb = 1e-6;                              % Kinematic coefficient

K = 0;                                  % Interaction coefficient

alpha = 0;                              % slip factor

mu1 = 2;                                % Lipscomb parameter
mu2 = (LsurD^2)/(2*(log(LsurD)));       % Lipscomb parameter
mu2 = 190;                              % Lipscomb parameter (fitting parameter)

%  ---- Choose between : 'Q', 'L', 'H', 'P', 'S', 'L', 'F', 'N', 'E'
%  ---- Quadratic, Linear, Hybrid, Peaked, Smooth, Low-CI, Fitted, Natural, Ortho
```

```
closure = 'F',

eta0 = lamb*kbT*neff;                % Viscosity of the matrix []=Pa.s

L=zeros(3);
strainrate = 1;
L(2,1) = strainrate;                 % Shear flow
%L(1,1) = - 0.5*strainrate;          % Elongational flow
%L(2,2) = - 0.5*strainrate;          % Elongational flow
%L(3,3) = 1*strainrate;              % Elongational flow
W = (L-L');                          % Vorticity tensor
D = (L+L');                          % Strain rate tensor
gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));     % Scalar strain rate
%gammadot = abs(strainrate)*(3^0.5),

time  = 100/gammadot;
tspan = [0 time];

Parameters = [neff, lamb],
fprintf('Parameters = [I11, I22, I33, L(b)]');

Parameters = [I(1,1), I(2,2), I(3,3), Lb],
fprintf('Parameters = [Ca, K, eta0, strainrate, mu1, mu2]');

Parameters = [C, K, eta0, strainrate, mu1, mu2],
fprintf('Read to run "fiber2"\n');

fprintf('Parameters = [neff, lambda]');
```

D.7.2. Retour

```
%  Set up initial data, for simple shear flow in reverse flow

L=zeros(3);
L(2,1) = -1;
W  = (L-L');                         % Vorticity tensor
D  = (L+L');                         % Deformation rate tensor
gammadot = sqrt(0.5*trace(D*D));     % Scalar strain rate

%  ---- In the case of modified Jeffery or Folgar and Tucker model ----
Azero  = A2;                         % a(i,j) initial-isotropic status

%  ---- In the case of extended Jeffery model ----
```

```
Avzero = zeros(24,1);
Av1zero = Av1retour';
Av2zero = Av2retour';

time = 300/gammadot;
tspan = [0 time];

fprintf('Read to run "fiber2Retour"\n');
```

D.8. Produit tensoriel

1. $A_{aik}.B_{jk}$

```
function prod2x3 = product2x3(TENS1, TENS2);

% Prod3x2 = Product3x2 (TENS1, TENS2) compute a product of a tensor of 3rd order
% with a tensor of 2nd order in the form of TENS1(aik).TENS2(jk);

P1=permute(TENS1,[2 3 1]);
P2=permute(TENS2,[2 1]);

P1a = P1(:,:,1) * P2;
P2a = P1(:,:,2) * P2;
P3a = P1(:,:,3) * P2;

Pa = cat(3,P1a,P2a,P3a);

P = permute(Pa,[1 3 2]);
prod2x3 = permute(P,[2 1 3]);

% The result is a 3rd tensor 3x3x3.
```

2. $A_{im}.B_{mjk}$

```
function prod2x3bis = product2x3bis(TENS1, TENS2);

% PROD3x2 = PRODUCT3x2 (TENS1, TENS2) compute a product of a tensor of 2nd
% order with a tensor of 3rd order in the form of TENS1(im).TENS2(mjk);

P1a = TENS1 * TENS2(:,:,1);
P2a = TENS1 * TENS2(:,:,2);
P3a = TENS1 * TENS2(:,:,3);

prod2x3bis = cat(3,P1a,P2a,P3a);

% The result is a 3rd tensor 3x3x3.
```

3. $A_{aik}.B_{kj}$

```
function prod3x2 = product3x2(TENS1, TENS2);
```

```
%  PROD3x2 = PRODUCT3x2 (TENS1, TENS2) compute a product of a tensor of 3rd
%  order with a tensor of 2nd order in the form of TENS1(aik).TENS2(kj);

P1=permute(TENS1,[2 3 1]);

P1a = P1(:,:,1) * TENS2;
P2a = P1(:,:,2) * TENS2;
P3a = P1(:,:,3) * TENS2;

Pa = cat(3,P1a,P2a,P3a);

prod3x2 = permute(Pa,[3 1 2]);

%  The result is a 3rd tensor 3x3x3.
```

4. $A_{aij}.B_{bij}$

```
function prod3x3 = product3x3( TENS1, TENS2 );

%  PROD3x3 = PRODUCT3x3 (TENS1, TENS2) compute a product of two tensor of
%  3rd order (3x3x3) in the form of TENS1(aij).TENS2(bij);

Q1 = TENS1(:,:,1) * TENS2(:,:,1);
Q2 = TENS1(:,:,2) * TENS2(:,:,2);
Q3 = TENS1(:,:,3) * TENS2(:,:,3);

prod3x3 = Q1 + Q2 + Q3;

%  The result is a 2nd tensor 3x3.
```

5. $A_{ijnl}.B_{mn}$

```
function prod4x2 = product4x2( TENS1, TENS2 );

%  PROD4x2 = PRODUCT4x2 (TENS1, TENS2) compute a product of a tensor of 4th
%  order (in the form of 6x6 matrix) with a tensor of 2nd order in the form of
%  Resultat(ijml) = TENS1(ijnl).TENS2(mn);

T2a = cat(3,[TENS2(1,1) TENS2(1,6) TENS2(1,5); ...
             TENS2(1,6) TENS2(1,2) TENS2(1,4); ...
             TENS2(1,5) TENS2(1,4) TENS2(1,3)],...
            [TENS2(1,6) TENS2(6,6) TENS2(5,6); ...
             TENS2(6,6) TENS2(2,6) TENS2(4,6); ...
```

```
                TENS2(5,6) TENS2(4,6) TENS2(3,6)],...
               [TENS2(1,5) TENS2(5,6) TENS2(5,5); ...
                TENS2(5,6) TENS2(2,5) TENS2(4,5); ...
                TENS2(5,5) TENS2(4,5) TENS2(3,5)]);

T2b = cat(3,[TENS2(1,6) TENS2(6,6) TENS2(5,6); ...
                TENS2(6,6) TENS2(2,6) TENS2(4,6); ...
                TENS2(5,6) TENS2(4,6) TENS2(3,6)],...
               [TENS2(1,2) TENS2(2,6) TENS2(2,5); ...
                TENS2(2,6) TENS2(2,2) TENS2(2,4); ...
                TENS2(2,5) TENS2(2,4) TENS2(2,3)],...
               [TENS2(1,4) TENS2(4,6) TENS2(4,5); ...
                TENS2(4,6) TENS2(2,4) TENS2(4,4); ...
                TENS2(4,5) TENS2(4,4) TENS2(3,4)]);

T2c = cat(3,[TENS2(1,5) TENS2(5,6) TENS2(5,5); ...
                TENS2(5,6) TENS2(2,5) TENS2(4,5); ...
                TENS2(5,5) TENS2(4,5) TENS2(3,5)],...
               [TENS2(1,4) TENS2(4,6) TENS2(4,5); ...
                TENS2(4,6) TENS2(2,4) TENS2(4,4); ...
                TENS2(4,5) TENS2(4,4) TENS2(3,4)],...
               [TENS2(1,3) TENS2(3,6) TENS2(3,5); ...
                TENS2(3,6) TENS2(2,3) TENS2(3,4); ...
                TENS2(3,5) TENS2(3,4) TENS2(3,3)]);

T2A = cat(4, T2a, T2b, T2c);
T2  = permute(T2A,[3 2 1 4]);

P11 = TENS1*T2(:,:,1,1);
P21 = TENS1*T2(:,:,2,1);
P31 = TENS1*T2(:,:,3,1);
P1  = cat(3,P11,P21,P31);

P12 = TENS1*T2(:,:,1,2);
P22 = TENS1*T2(:,:,2,2);
P32 = TENS1*T2(:,:,3,2);
P2  = cat(3,P12,P22,P32);

P13 = TENS1*T2(:,:,1,3);
P23 = TENS1*T2(:,:,2,3);
P33 = TENS1*T2(:,:,3,3);
P3  = cat(3,P13,P23,P33);

P = cat(4, P1,P2,P3);
```

```
prod4x2 = ipermute(P, [3 2 1 4]);

%  The resultat is a 4th tensor 3x3x3x3.
```

6. $A_{ilkl}.B_{jk}$

```
function prod4x2 = product4x2bis( TENS1, TENS2 );

%  PROD4x2 = PRODUCT4x2BIS (TENS1, TENS2) compute a product of a tensor of
%  4th order (in the form of 6x6 matrix) with a tensor of 2nd order in the form of
%  Resultat(ij) = TENS1(ilkl)*TENS2(jk);

T1  = [TENS1(1,1)+TENS1(6,6)+TENS1(5,5) ...
       TENS1(1,6)+TENS1(2,6)+TENS1(4,5) ...
       TENS1(1,5)+TENS1(4,6)+TENS1(3,5); ...
       TENS1(1,6)+TENS1(2,6)+TENS1(4,5) ...
       TENS1(6,6)+TENS1(2,2)+TENS1(4,4) ...
       TENS1(5,6)+TENS1(2,4)+TENS1(3,4); ...
       TENS1(1,5)+TENS1(4,6)+TENS1(3,5) ...
       TENS1(5,6)+TENS1(2,4)+TENS1(3,4) ...
       TENS1(5,5)+TENS1(4,4)+TENS1(3,3)];

prod4x2 = T1 * TENS2';

%  The result is a 2nd tensor 3x3.
```

7. Tenseur de 2ème ordre avec un tenseur de 3ème ordre

```
function prod6x1 = product6x1( TENS1, TENS2 );

%  PROD6x1 = PRODUCT6x1 (TENS1, TENS2) compute a product of one tensor of
%  6x6 with a vector of 6x1x3;

M1 = TENS1 * TENS2(:,:,1);
M2 = TENS1 * TENS2(:,:,2);
M3 = TENS1 * TENS2(:,:,3);

PM1 = vec2tens(M1);
PM2 = vec2tens(M2);
PM3 = vec2tens(M3);

prod6x1 = cat(3, PM1, PM2, PM3);
```

```
%  The result is a 3rd tensor 3x3x3.
```

D.9. Conversion

1. Tenseur de 2ème ordre à un vecteur 6x1

```
function Vec = tens2vec(Tens);

%  Convert symmetric 2nd order tensor Tens (in 3x3 matrix) form to 6x1 column vector

Vec = [Tens(1,1), Tens(2,2), Tens(3,3), Tens(2,3), Tens(3,1), Tens(1,2)]';
```

Tenseur de 3ème ordre à un vecteur 18x1

```
function Vec = tens32vec(Tens);

%  Convert symmetric 3rd order tensor Tens (in 3x3x3 tensor) form to 18x1 column
%  vector

Vec = [Tens(1,1,1), Tens(2,2,1), Tens(3,3,1), Tens(2,3,1), Tens(3,1,1), Tens(1,2,1), ...
       Tens(1,1,2), Tens(2,2,2), Tens(3,3,2), Tens(2,3,2), Tens(3,1,2), Tens(1,2,2), ...
       Tens(1,1,3), Tens(2,2,3), Tens(3,3,3), Tens(2,3,3), Tens(3,1,3), Tens(1,2,3)]';
```

2. Tenseur de 3ème ordre à un autre tenseur de 3ème ordre

```
function Vec = tens323vec6(Tens);

%  Convert symmetric 3rd order tensor Tens (in 3x3x3 tensor) form to three 6x1 column
%  vector (in 6x1x3 tensor)

Vec1= [ Tens(1,1,1), Tens(2,2,1), Tens(3,3,1), (Tens(2,3,1)+Tens(3,2,1)), ...
        (Tens(1,3,1)+Tens(3,1,1)), (Tens(1,2,1)+Tens(2,1,1)) ]';

Vec2= [ Tens(1,1,2), Tens(2,2,2), Tens(3,3,2), (Tens(2,3,2)+Tens(3,2,2)), ...
        (Tens(1,3,2)+Tens(3,1,2)), (Tens(1,2,2)+Tens(2,1,2)) ]';

Vec3= [ Tens(1,1,3), Tens(2,2,3), Tens(3,3,3), (Tens(2,3,3)+Tens(3,2,3)), ...
        (Tens(1,3,3)+Tens(3,1,3)), (Tens(1,2,3)+Tens(2,1,3)) ]';

Vec = cat(3, Vec1, Vec2, Vec3);
```

3. Vecteur à tenseur de 2ème ordre

```
function Tens = vec2tens(Vec);

%  Convert 6x1 contracted SYMMETRIC tensor to 3x3 matrix form

Tens = [Vec(1), Vec(6), Vec(5); ...
        Vec(6), Vec(2), Vec(4); ...
        Vec(5), Vec(4), Vec(3)];
```

4. Vecteur à tenseur de 3ème ordre

```
function Tens = vec2tens3(Vec);

%  Convert 18x1 contracted SYMMETRIC tensor to 3x3x3 matrix form

Tens(:,:,1) = [Vec(1), Vec(6), Vec(5);
               Vec(6), Vec(2), Vec(4);
               Vec(5), Vec(4), Vec(3)];

Tens(:,:,2) = [Vec(7), Vec(12), Vec(11);
               Vec(12), Vec(8), Vec(10);
               Vec(11), Vec(10), Vec(9)];

Tens(:,:,3) = [Vec(13), Vec(18), Vec(17);
               Vec(18), Vec(14), Vec(16);
               Vec(17), Vec(16), Vec(15)];

Tens = cat(3, Tens(:,:,1), Tens(:,:,2), Tens(:,:,3));
```

D.10. Transformation

1. $A_{ij}=B_{llij}$

```
function Transformation = TransfLLIJ( TENS1 );

%  TRANSFORMATION convert a tensor of 4th order (in the form of 6x6 matrix) in the
%  form of 2nd order tensor in form of Result(ij) = TENS1(llij);

Transformation  = [TENS1(1,1)+TENS1(2,1)+TENS1(3,1) ...
                   TENS1(1,6)+TENS1(2,6)+TENS1(3,6) ...
                   TENS1(1,5)+TENS1(2,5)+TENS1(3,5); ...
                   TENS1(1,6)+TENS1(2,6)+TENS1(3,6) ...
                   TENS1(1,2)+TENS1(2,2)+TENS1(3,2) ...
                   TENS1(1,4)+TENS1(2,4)+TENS1(3,4); ...
```

```
                TENS1(1,5)+TENS1(2,5)+TENS1(3,5) ...
                TENS1(1,4)+TENS1(2,4)+TENS1(3,4) ...
                TENS1(1,3)+TENS1(2,3)+TENS1(3,3)];

% The result is a 2nd tensor 3x3.
```

2. $A_{ij}=B_{iljl}$

```
function Transformation = TransfILJL( TENS1 );

% TRANSFORMATION convert a tensor of 4th order (in the form of 6x6 matrix) in the
% form of 2nd order tensor in form of Result(ij) = TENS1(iljl);

Transformation  = [TENS1(1,1)+TENS1(6,6)+TENS1(5,5) ...
                   TENS1(1,6)+TENS1(2,6)+TENS1(4,5) ...
                   TENS1(1,5)+TENS1(4,6)+TENS1(3,5); ...
                   TENS1(1,6)+TENS1(2,6)+TENS1(4,5) ...
                   TENS1(6,6)+TENS1(2,2)+TENS1(4,4) ...
                   TENS1(5,6)+TENS1(2,4)+TENS1(3,4); ...
                   TENS1(1,5)+TENS1(4,6)+TENS1(3,5) ...
                   TENS1(5,6)+TENS1(2,4)+TENS1(3,4) ...
                   TENS1(5,5)+TENS1(4,4)+TENS1(3,3)];

   % The result is a 2nd tensor 3x3.
```

D.11. Inverse d'un tenseur de 3ème ordre

```
function Inv = INV1x1x3(Tens);

% Calculate the inverse of a 3rd order tensor Tens (in 3x3x3 tensor) form.
% The tensor is a scalar in each page.

Inv1 = inv(Tens(:,:,1));
Inv2 = inv(Tens(:,:,2));
Inv3 = inv(Tens(:,:,3));

Inv = cat(3, Inv1, Inv2, Inv3);
```