



**Titre:** Étude rhéologique de suspensions de poudres d'aluminium  
Title: nanométriques enrobées de polyéthylène

**Auteur:** Baptiste Mary  
Author:

**Date:** 2005

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Mary, B. (2005). Étude rhéologique de suspensions de poudres d'aluminium  
Citation: nanométriques enrobées de polyéthylène [Mémoire de maîtrise, École  
Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/7645/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/7645/>  
PolyPublie URL:

**Directeurs de  
recherche:** Pierre Carreau, Charles Dubois, & Patrick Brousseau  
Advisors:

**Programme:** Non spécifié  
Program:

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DE SUSPENSIONS DE POUDRES D'ALUMINIUM  
NANOMÉTRIQUES ENROBÉES DE POLYÉTHYLÈNE**

**BAPTISTE MARY**

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE CHIMIQUE)**

**AOÛT 2005**

**© Baptiste Mary, 2005.**



Library and  
Archives Canada

Bibliothèque et  
Archives Canada

Published Heritage  
Branch

Direction du  
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file    Votre référence*

*ISBN: 978-0-494-16814-1*

*Our file    Notre référence*

*ISBN: 978-0-494-16814-1*

#### NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

#### AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

  
**Canada**

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

Ce mémoire intitulé :

**ÉTUDE RHÉOLOGIQUE DE SUSPENSIONS DE POUDRES D'ALUMINIUM  
NANOMÉTRIQUES ENROBÉES DE POLYÉTHYLÈNE**

présenté par : MARY Baptiste

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

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

M. KLVANA Danilo, Ph.D., président

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

M. DUBOIS CHARLES, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. BROUSSEAU Patrick, M.Sc., membre et codirecteur de recherche

M. GENDRON Sylvain, M.Sc., membre

## Remerciements

Je tiens à remercier mes directeurs de recherche, particulièrement Monsieur Dubois pour avoir eu confiance en moi et m'avoir donné la chance de vivre cette expérience de vie qu'est la maîtrise. Monsieur Pierre Carreau pour son encadrement pédagogique, ses conseils et remarques divulgués tout au long de cette maîtrise, et pour ces corrections plus que nécessaires sur la fin du projet.

J'aimerais aussi remercier Monsieur Brousseau pour son enthousiasme lors des réunions communes et la qualité de ces remarques.

Je remercie les associé(e)s de recherche, Mélina Hamdine et Frédéric Coton, non seulement pour m'avoir formé sur les rhéomètres, pour leurs judicieux conseils, mais aussi pour les discussions sportives autour des appareils.

Merci aux techniciens pour leur aide et la qualité des travaux effectués.

Tous mes remerciements à mes collègues de travail, et de bureaux avec lesquels j'ai partagé les joies de la vie d'étudiant.

## Résumé

Les poudres ultrafines d'aluminium ont été identifiées comme de remarquables carburant dans l'industrie des matériaux énergétiques. Toutefois, leur large surface spécifique, qui fait de ces poudres des produits très réactifs les rend aussi très sensible à l'oxydation. Pour cette raison, plusieurs types d'enrobage ont été proposés pour résoudre ce problème. La rhéologie des suspensions de nano particules reste pourtant mal comprise et l'effet de cet enrobage sur la rhéologie de ces suspensions est encore plus complexe à interpréter.

Cependant, d'une manière générale, on peut dire que les mesures rhéologiques sont interprétées en fonction des interactions entre les particules et par conséquent, au travers des forces attractives et répulsives qui entrent en compte.

Nous avons étudié la rhéologie de suspensions de poudre aluminium ultrafine dispersé dans deux polymères à bas poids moléculaire de différentes viscosités : le polybutadiène à terminaison hydroxyle et le polypropylène glycol.

Les mesures rhéologiques ont été effectuées sur le rhéomètre à déformation contrôlée, ARES, de Rheometric Scientific. Certaines mesures ont été faites sur le rhéomètre à contrainte imposé CVO de Bohlin.

Les poudres nanométriques ont préalablement été enrobées avec une fine couche de polyéthylène à haute densité utilisant une méthode de polymérisation in-situ de type Ziegler-Natta. Il est important de noter que lors d'études micrographiques, il est ressorti

que les poudres n'étaient pas enrobées une à une et avait tendance à former des agrégats.

La caractérisation rhéologique des suspensions s'est faite de deux façons ; en cisaillement continu et en cisaillement oscillatoire pour des particules enrobées et non enrobées, à trois concentrations différentes, soit, 2,1 ; 6,2; et 10,0Vol%.

L'effet de l'enrobage a été étudié par le biais des interactions entre le fluide et les particules et par le calcul de paramètres telles que le volume maximum possible dans ces suspensions.

Notre objectif principal étant de caractériser l'effet de l'enrobage sur la rhéologie des poudres, nous aurons soin d'appliquer certains modèles empiriques relatifs aux suspensions afin de déterminer le comportement des particules dans le fluide et l'effet de l'enrobage sur les interactions entre les particules et le fluide de suspensions.

Entre autres effets, nous essaierons de relier l'effet de l'enrobage à la concentration maximale de particules pouvant être dispersée dans le fluide en tenant compte de la viscosité du fluide et des interactions entre le fluide et les particules par le calcul de paramètres d'adhésion.

**Abstract**

Ultrafine aluminum powders have been identified as very promising fuels for novel energetic materials formulations. However, the large specific surface area that gives these powders a high reactivity also makes them particularly difficult to maintain in an unoxidized state and different coating processes have been proposed to solve this problem.

The rheology of viscous suspensions of nanoparticles still remains poorly understood and the effect of the coating of these powders on the flow behavior is even more difficult to assess. We have studied the rheology of ultrafine aluminum suspensions prepared from two low molecular weight polymers of different viscosities: a hydroxy-terminated polybutadiene and a polypropylene glycol. The nanosize aluminum powders had previously been coated by a thin layer of high density polyethylene using an in-situ polymerization process. The rheological characterization of the suspensions was conducted by the means of steady and oscillatory shear flow measurements for similar concentrations of non-coated and coated particles. The effect of the coating process on the steady shear viscosity of the suspensions is discussed in terms of the interactions between the particles and the suspending fluids.

Our principal objective is to understand the effect of coating on the rheology of suspensions of aluminum powder by calculating the adhesions parameters and relating them to the rheological properties of our suspensions.



## Table des matières

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>IV</b>
<b>RÉSUMÉ</b>	<b>V</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>VII</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>	<b>X</b>
<b>LISTE DES FIGURES</b>	<b>XI</b>
<b>LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS</b>	<b>XV</b>
<b>LISTE DES ANNEXES</b>	<b>XVIII</b>
<b>INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
OBJECTIFS	4
CONTENU	4
<b>CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE</b>	<b>5</b>
1.1 Notions fondamentales sur les colloïdes	5
1.2 Raisons de l'enrobage	7
1.3 Comportement des colloïdes en suspension	8
1.4 Agrégation des colloïdes en suspensions	14
<b>CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE</b>	<b>19</b>
2.1 Les matériaux	19
2.2 Les méthodes	22
2.2.1 Mélanges	22
2.2.2 Mesures rhéologiques	32

<b>CHAPITRE 3</b>	<b>PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE SUSPENSIONS</b>	
	<b>NANOMÉTRIQUES D'ALUMINIUM ENROBÉES DE POLYÉTHYLENE.....</b>	<b>36</b>
3.1	Présentation de l'article.....	36
3.2	Rheological properties of suspensions of polyethylene-coated aluminum nanoparticles. ....	37
3.2.1	Abstract .....	37
3.2.2	Introduction.....	38
3.2.3	Experimental .....	42
3.2.4	Results and discussion.....	47
3.2.5	Conclusion.....	56
<b>CHAPITRE 4</b>	<b>DISCUSSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>74</b>
4.1	Processus d'agrégation.....	74
4.2	Effet du taux d'enrobage.....	79
	<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>83</b>
	<b>RECOMMANDATIONS.....</b>	<b>85</b>
	<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>86</b>
	<b>ANNEXES.....</b>	<b>96</b>

## Liste des tableaux

Tableau 2-1: Reproductibilité des essais.....	28
Tableau 2 -2 Reproductibilité des essais.....	29
Table 3-1 : Calculation of adhesion parameters between HDPE coating, aluminum and matrix.....	59
Table 3-2 : Variation of suspending fluid's steady state viscosity with temperature.....	59
Tableau 4-1 : Paramètres du concept fractal.....	76
Tableau 4-2: Effet du taux de greffage sur le calcul de la fraction volumique maximum. .....	80

## Listes des Figures

Figure 1-1 : potentiel d'interactions entre deux sphères (a) stabilisée électrostatiquement (b) stabilisés stériquement en situation stable.....	7
Figure 1-2 : (a) : Particules de silicone non enrobées ; (b) : Particules de silicone enrobées {Wei M, Zhang G, et al. 2004} .....	9
Figure 1-3 : Effet de l'augmentation du pourcentage de poudre aluminium en suspension. {Ankeklar, Borkar, et al. 1998 } .....	11
Figure 1-4 : Suspensions d'aluminium dans une huile de paraffine, sens croissant du taux de cisaillement : (○), sens décroissant (●) et dans le HTPB, sens croissant (□), et décroissant (■) {Miller 1991} .....	12
Figure 1-5 : Énergie potentielle en fonction de la distance séparant deux particules pour une paire de particules fortement agrégées {Hunter R.J 1982} .....	14
Figure 2-1 : Polybutadiène à terminaison hydroxyle .....	19
Figure 2-2 : Polypropylène glycol .....	19
Figure 2-3 : Polydiméthylsiloxane .....	19
Figure 2-4 : Synthèse du HTPB par ouverture de cycle {Hirao 1999} .....	20
Figure 2-5: Effet des ultrasons sur la matrice PPG .....	23
Figure 2-6 : Effet des ultrasons et du mélangeur sur matrice HTPB .....	23
Figure 2-7: HTPB + 6,2 Vol%PE-Effet des ultrasons .....	25
Figure 2-8 : PPG + 6,2Vol%PE-Effet des ultrasons .....	26
Figure 2-9 : Évaluation de la sédimentation .....	31

Figure 2-10 : Effet du pré conditionnement. Test en démarrage suivit d'un temps de relaxation .....	33
Figure 3-1: Scanning electron micrograph of uncoated aluminum particles.....	61
Figure 3-2: Transmission electron micrograph of coated aluminum particles. ....	62
Figure 3-3: Number and volume based particle size distributions for the aluminium powder after ultrasonic treatment; (a) uncoated particles, (b) coated particles. ....	63
Figure	
Figure 3-4: Determination of the surface tension from contact angle.....	63
Figure 3-5: Relative steady shear viscosity of HTPB/Al suspensions as functions of increasing shear rate (continue lines) and of decreasing shear rate (dash lines).....	63
Figure 3-6: Relative steady shear viscosity of PPG/Al suspensions as functions of increasing shear rate (continue lines) and of decreasing shear rate (dash lines). ....	64
Figure 3-7: Relative steady shear viscosity of PSi/Al suspensions as functions of increasing shear (continue lines) and of decreasing shear rate (dashlines).....	65
Figure 3-8: Strain dependence of the relative complex viscosity for HTPB and PPG suspensions at 1Hz and $\eta^*_{PPG}(40^\circ\text{C}) = \eta^*_{HTPB}(3.0^\circ\text{C}) = 3.40 \text{ Pa.s}$ .....	66
Figure 3-9: Strain dependence of the relative storage modulus for HTPB and PPG suspensions at 1Hz, $\eta^*_{PPG}(3.0^\circ\text{C}) = \eta^*_{HTPB}(40.0^\circ\text{C}) = 3.40 \text{ Pa.s}$ .....	67

Figure 3-10: Dynamic moduli as functions of frequency for coated (filled symbols) and uncoated (empty symbols) HTPB/Al suspensions	
a) loss modulus.....	68
b) storage modulus.....	69
Figure 3-11: Dynamic moduli as functions of frequency for coated (filled symbols) and uncoated (empty symbols) PPG/Al suspensions	
a) loss Modulus.....	70
b) storage modulus.....	71
Figure 3-12: Determination of the maximum packing fraction using the Maron-Pierce equation using the relative steady-shear viscosity at a shear stress equal to 150Pa. ....	72
Figure 3-13: Maximum packing fraction for HTPB ( $\square$ ), PPG ( $\circ$ ) and PSi ( $\Delta$ ). Coated suspensions (filled symbols), uncoated suspensions (empty symbols).....	73
Figure 4-1: Module élastique en fonction de la fraction volumique .....	77
Figure 4-2 : Déformation critique en fonction de la fraction volumique. ....	77
Figure 4-3 : Effet du taux d'enrobage sur la viscosité relative du mélange PPG .....	81
Figure 4-4 : Effet du taux d'enrobage sur la viscosité relative du mélange HTPB .....	82
Figure A1.1: Surface du cristal- Orbitale libre à la surface. ....	97
Figure A1.2: Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta.....	98
Figure A1.3 : Réacteur de polymérisation, Débitmètre, Sonde à ultrason.....	99
Figure A1.4 : Boîte à gants sous argon. ....	100
Figure A1.5 : TGA poudres enrobées.....	102

Figure A2.1 : Comparaison des viscosités pour des suspensions enrobées dans le HTPB.....	104
Figure A2.2 : Comparaison des viscosités pour des suspensions non-enrobées dans le HTPB.....	105
Figure A2.3 : Comparaison des viscosités pour des suspensions enrobées dans le PPG.....	106
Figure A2.4 : Comparaison des viscosités pour des suspensions non enrobées dans le PPG.....	106
Figure A2.5 : Évolution de $\tan \delta$ avec la fréquence dans le PPG.....	108
Figure A2.6 : Évolution de $\tan \delta$ avec la fréquence dans le HTPB.....	109
Figure A2.7 : Application de l'équation de Maron-Pierce à 150 Pa.....	110

## Liste des sigles et abréviations

- $a$  – Rayon des particules (m)
- $A$  – Constante de Hamaker (J)
- $\beta$  – Paramètre d'attraction entre deux particules
- $C_{FP}$  - Ratio particules/fluides
- $\delta$  – Distance entre deux particules (m)
- $D, d_f$  - Distance fractale
- $\varepsilon$  – Permittivité du fluide (J)
- $d_{chem}$  - Distance chimique
- $\phi_f$  - Fraction volumique des agrégats
- $F_M$  - Force maximale entre deux particules
- $\phi_m$  - Fraction volumique maximale
- $G'$  – Module élastique (Pa)
- $\phi_p$  - Fraction volumique des particules
- $G''$  - Module visqueux (Pa)
- $\dot{\gamma}$  - Taux de cisaillement ( $s^{-1}$ )
- $G^*$  - Module complexe (Pa)
- $\gamma^0$  - Amplitude de la déformation
- $h$  – Constante de Planck ( $6,62 \times 10^{-34}$  J/s)



$\gamma_c$  - Déformation critique

$\gamma_{lv}, \gamma_l$  - Tension interfaciale liquide- vapeur (mN/m)

$\gamma_{sl}$  - Tension interfaciale solide- liquide (mN/m)

$\gamma_{sv}$  - Tension interfaciale solide vapeur

$\eta$  - Viscosité (Pa.s)

$\eta^*$  - Viscosité Complexe (Pa.s)

$\eta_{rel}, \eta_r$  -Viscosité relative (-)

$\eta_{susp}$  - Viscosité de la suspension

$\eta_{matrice}$  - Viscosité de la matrice

$\eta'$  - Viscosité élastique (Pa.s)

HTPB – Polybutadiène à terminaison hydroxyle

k – Constante de Boltzman  $(1,381 \times 10^{-23} JK^{-1})$

M – Poids moléculaire (g/mol)

m – Exposant relié à la distance fractale

$\mu$  - Force ionique (mol/L)

$n_c$  - Nombre totale de lien par agrégat

$N_A$  - Nombre d'Avogadro  $(6,022 \times 10^{23} \text{ (molécules/g-mol)})$

$\nu$  – Fréquence caractéristique (Hz)

PPG – Polypropylène glycol

Psi – Polysiloxane (huile de silicone)

$\Phi$  - Énergie potentielle (J)

$\rho$  - Densité ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

S - Coefficient d'adhésion

T - Température ( $^{\circ}\text{K}$ )

t - Temps (s)

$\sigma_{12}$ ,  $\sigma$  - Contrainte de cisaillement (Pa)

$\sigma^0_{12}$ ,  $\sigma^0$  - Amplitude de la contrainte

$\omega$  - Fréquence angulaire (rad/s)

## ANNEXES.

**ANNEXE1.** POLYMÉRISATION ZIEGLER-NATTA.....96

**ANNEXE2.** RÉSULTATS RHÉOLOGIQUES COMPLÉMENTAIRES.....103

## INTRODUCTION

Le comportement de particules solides en suspension dans un fluide est un thème de recherche largement abordé, cette recherche étant dédiée à un grand nombre d'applications telles que les peintures, l'industrie de l'alimentation ainsi que celle du papier ou encore des imprimés. Cependant une application bien spécifique de ces suspensions s'est développée au fil des années de recherche, notamment, dans le domaine des sciences et technologies de la défense. Les combustibles solides pour fusée et missiles se sont développés depuis les années 40 et la suspension de poudres d'aluminium dans une matrice polymère est un élément important de ces composites combustibles.

Les poudres ultrafines d'aluminium sont connues pour leurs qualités énergétiques. Seulement, leur grande surface spécifique représente un handicap car il devient difficile de les maintenir dans un état non oxydée. Une des solutions à ce problème est d'enrober les poudres d'une fine couche de polymère afin de les protéger. Mais, l'enrobage de ces poudres change-t-il le comportement rhéologique du composite ? Et de quelle façon peut on mettre en place ce composite-en contrôlant la taille des poudres indispensable à l'efficacité du mélange ?

Afin de répondre à ces questions, nous étudierons la suspension de poudres d'aluminium nanométriques dans deux différents polymères fondus à bas poids moléculaires qui sont : le polybutadiène à terminaison hydroxyle (HTPB) et le polypropylène à terminaison dihydroxyl, aussi appelé le polypropylène glycol (PPG). Afin de rester proche des applications, les mélanges étudiés ne dépasseront pas la teneur de 25% massique en poudre d'aluminium.

Notre premier travail, et celui que nous présenterons dans une première partie est la mise en place du protocole de mélange et d'étude des composites. Après avoir discuté l'avancée du développement de ce procédé, nous présenterons les résultats de l'étude rhéologique.

Les suspensions de particules montrent une gamme de comportements rhéologiques très large dépendant de la nature et de l'importance des interactions entre particules.

Dans le cadre de cette étude des propriétés rhéologiques incluent : la viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, les propriétés viscoélastiques linéaires en fonction de la fréquence et les propriétés dynamiques de la suspension en fonction de la déformation.

Notre but étant de comprendre l'effet de l'enrobage des poudres sur la rhéologie du composite et sur la stabilité des mélanges.

## PROBLÉMATIQUE

L'étude des suspensions de colloïdes représente une très grande variété de matériaux dont les applications se retrouvent dans les peintures, les aliments, la biotechnologie ou la pharmacie. Les suspensions de particules d'aluminium, sont étudiées pour l'apport énergétique de l'aluminium dans le composite avec une matrice polymère.

Les particules à l'échelle micrométrique ont été largement étudiées {R.R Miller and E. Lee. 1991} Cependant, il n'y a que depuis quelques années que l'on s'intéresse à l'étude des suspensions nanométriques de ces poudres {Teipel U. et Förter-Barth 2001}. Par leur petite taille, ces particules présentent une très grande surface spécifique et sont donc extrêmement réactives, mais cet avantage peut aussi être un inconvénient, car l'oxydation de ces particules réduit considérablement l'efficacité de ces suspensions, représentée ici par le taux de combustion.

Pour s'affranchir de ce risque, plusieurs type d'enrobage ont été testé {Ermoline 2002}{Kwon (2003)}{Glebov (2001)} afin de réduire l'oxydation des particules. Mais peu d'essais rhéologiques ont été mené afin d'évaluer l'effet de ces enrobages.

## OBJECTIFS

Les objectifs principaux de notre recherche sont dans un premier temps, de déterminer la meilleure méthode de mélange, et de caractériser les mélanges de poudres enrobées et non enrobées afin de mettre en lumière l'effet de l'enrobage des poudres d'aluminium sur les propriétés d'écoulement des suspensions où on les retrouve. L'étape finale sera de relier les effets de l'enrobage à des concepts étudiés et prouvés précédemment.

## CONTENU

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres. Le premier chapitre introduit certaines notions fondamentales, notamment les interactions entre les colloïdes et la rhéologie des colloïdes en suspension. Le deuxième chapitre présente les matériaux et les méthodes utilisées tout au long du projet dans la partie expérimentale. On y discute des choix des suspensions et des conditions expérimentales. Le troisième chapitre correspond à la présentation des principaux résultats obtenus dans la partie expérimentale sous forme d'article scientifique soumis à la revue : «Rheologica Acta». Enfin, la quatrième partie est une discussion générale portant sur les conclusions de notre projet et sur les voies que nous avons empruntées afin de mener à bien cette étude.

## CHAPITRE 1 REVUE DE LITTÉRATURE

### 1.1 Notions fondamentales sur les colloïdes

Les colloïdes sont généralement classées comme étant des particules de dimensions entre 1 et 1000nm. À cause de la dimension des particules, les effets de surface sont très importants dans les phénomènes colloïdaux. Au delà de cette définition générale, Freundlich (1926) suggère que les dispersions de colloïdes se séparent en deux parties, les colloïdes lyophiliques (bonne affinité avec le solvant ou liquide de suspension) et les colloïdes lyophobiques (mauvaise affinité avec le solvant). L'instabilité des colloïdes est généralement reliée à la formation d'agrégats. Les propriétés des suspensions colloïdales sont dues aux interactions entre les particules.

Les forces qui caractérisent les suspensions colloïdales sont de trois types :

1) Les forces de dispersions attractives, qui sont les forces de London-Van der Waals, qui mènent à la floculation rapide si elles agissent toutes seules.

La théorie des forces de Van der Waals est présentée par Russel {Russel 1980} qui décrit le cas particulier de deux particules sphériques dans une suspensions aqueuse.

Les forces de Van der Waals sont fonctions de la constante de Hamaker,  $A$ , du rayon des particules,  $a$ , et de la distance entre les particules,  $\delta$ , le potentiel d'interactions entre les deux sphères est défini de la façon suivante :



$$\Phi(r) = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2a^2}{\delta^3 - 4a^2} + \frac{2a^2}{\delta^2} + \ln \left( \frac{\delta^2 - 4a^2}{\delta^2} \right) \right] \quad (1)$$

Avec  $A$ , la constante d'Hamaker et s'exprime telle que :

$$A = \left( \frac{\rho N_A \pi}{M} \right)^2 \beta \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2} \left( 2\alpha_0 \mu^2 + \frac{2}{3} \frac{\mu^4}{kT} + \frac{3}{4} h \nu \alpha_0^2 \right) \quad \text{le paramètre}$$

d'attraction.

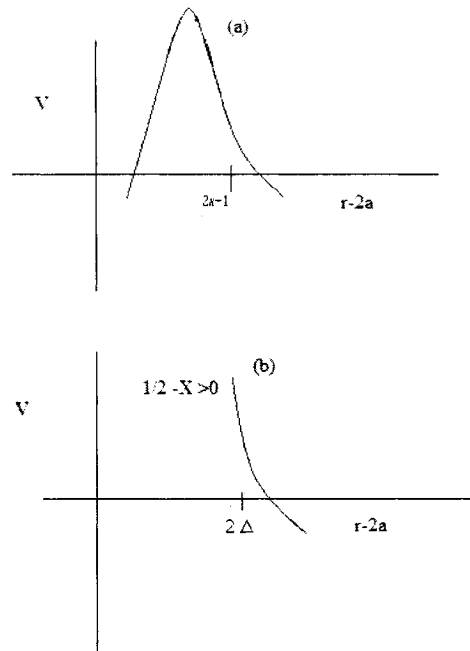
2) Les forces Browniennes qui sont caractérisées par l'énergie thermique  $3/2kT$  et par le temps de diffusion sur une distance comparable avec le rayon d'une particule :

$$6\pi\eta\alpha^3 / kT.$$

Les forces browniennes peuvent produire l'agglomération par collision.

3) Les forces hydrodynamiques, qui sont exercées par un écoulement externe détruisent les formations de particules, elles sont caractérisées par la quantité  $\sigma R^3$ .

Cependant, en accord avec la théorie Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek (DLVO) sur la stabilité des colloïdes, les interactions entre deux colloïdes consiste en une force d'attraction de Van der Waals et une force répulsive électrostatique {Hunter R.J 1982}.



**Figure 1-1: potentiel d'interactions entre deux sphères (a) stabilisée électrostatiquement (b) stabilisés stériquement en situation stable {Russel 1980}.**

## 1.2 Raisons de l'enrobage

Dans l'étude des suspensions de particules dans un fluide, certains problèmes liés à la stabilité du mélange sont récurrents, comme la sédimentation ou la formation d'agrégats.

La tendance des particules nanoscopiques à s'agglomérer durant la production de poudres est un obstacle majeur vers la réalisation de nouveaux marchés pour ces matériaux, car l'agglomération des poudres empêche la formation de réseau fiable {Sigmund W.M et al. 1990}{Lange 1989}. Il est donc primordial d'étudier ces

suspensions afin de mieux comprendre leur mécanisme de formation et leur comportement sous contrainte.

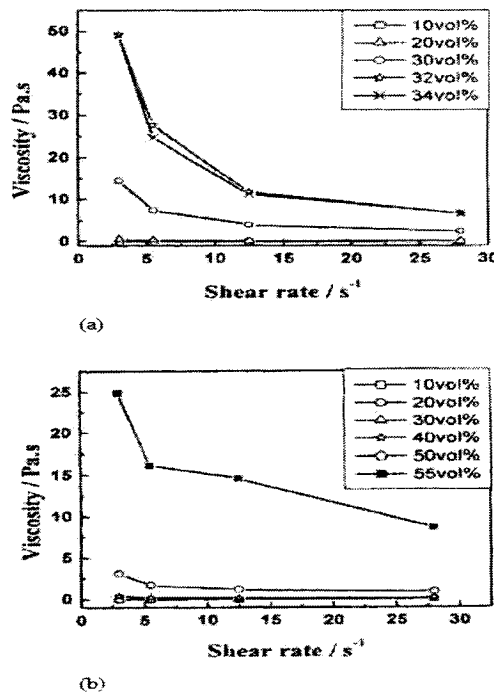
L'enrobage des poudres présente un avantage considérable par la courte longueur des chaînes et la fine couche protectrice qui en résultent et n'augmente pas de façon catastrophique le diamètre effectif {Shay 2000}. De plus, l'enrobage des poudres métalliques, présente des avantages propres au métal, comme la réduction de la détérioration des poudres par corrosion et les agrégations causées par l'humidité ainsi que les agressions environnantes. Dans le cas de l'aluminium, cette technique est efficace contre la formation d'une couche d'alumine dont le matériau se recouvre aisément dès qu'il se trouve en contact avec l'air {Kimura (2001)}. De plus, l'enrobage des nano particules réduit son taux de combustion et ainsi rend plus sûr sa manipulation.

### 1.3 Comportement des colloïdes en suspension

Les propriétés des colloïdes sont dues aux interactions entre les particules, et la stabilisation des particules par méthode électrostatique ou stérique (enrobage) peut engendrer un changement radical dans la rhéologie des suspensions. En effet, Verwey et de Boer les premiers, (1939), ainsi que Prices-John J. (1948) ont montré que le simple fait de modifier la mouillabilité des particules par l'ajout d'un surfactant peut

faire passer une suspension type Newtonienne où les particules n'interagissent pas à une suspension où les particules adhérentes forment un réseau.

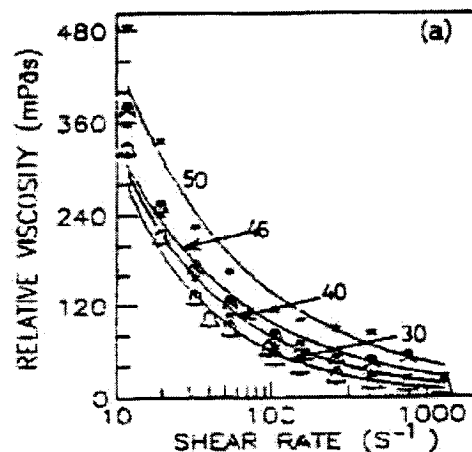
De la même façon, ces comportements ont été rapportés pour des particules en suspensions stabilisées par enrobage polymère. {Barnes 1989 } {Derec, Ducouret, et al. 2003} qui ont observé un comportement rhéo-épaississant dans une suspension de particules de silice enrobées de polyéthylène oxyde. L'étude comparée de suspensions enrobées et non enrobées indique que les particules enrobées permettent la préparation de suspensions plus concentrées {Wei . M & Zhang 2004}, comme montré sur la figure 1-2 représentant une suspension de particules de silicone enrobées par du polyacrylamide :



**Figure 1-2 : (a) : Particules de silicone non enrobées ; (b) : Particules de silicone enrobées{Wei M, Zhang G, et al. 2004}**

Depuis que deux ingénieurs, Keith Rumbel et Charles Henderson ont trouvé que l'ajout d'aluminium augmentait le taux de combustion des propergols solides {Hunley 1999}, la rhéologie des suspensions d'aluminium est devenue d'une extrême importance pour la mise en œuvre de ces combustibles. Les études rhéologiques entreprises sur le sujet le sont d'abord sur des suspensions micrométriques {R.R Miller and E. Lee. 1991}. Cependant, les plus récentes études se sont penchées sur le cas des suspensions nanométriques {Teipel U. et Förter-Barth 2001 } {Schilling & Sikora 2002} {Khan A.U, Briscoe B.J, et al. 2000 } {Aneklar, Borkar, et al. 1998 } dont l'échelle confère des propriétés très intéressantes, comme une surface spécifique plus grande.

Les suspensions de poudres nanométriques d'aluminium, montrent un comportement non Newtonien dans un fluide de basse viscosité, ce comportement s'intensifie avec le pourcentage de particules en suspension {Teipel U & et Förter-Barth 2001}, {Aneklar, Borkar, et al. 1998}. Comme on peut le voir sur la figure 1-3 représentant l'effet de l'augmentation du pourcentage de suspension d'aluminium de 720 nm de diamètre dans un polymère à basse viscosité :

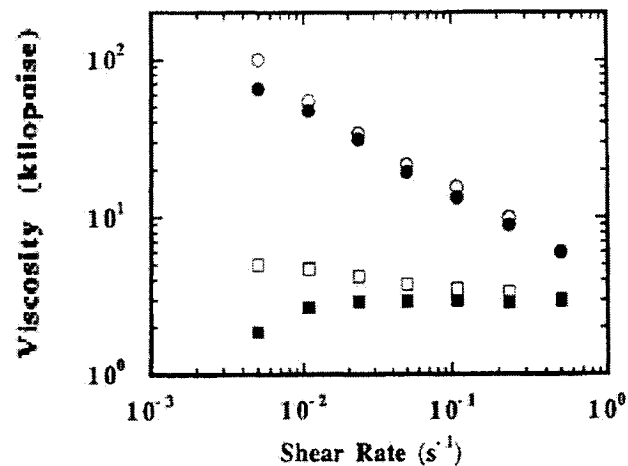


**Figure 1-3 : Effet de l'augmentation du pourcentage de poudre aluminium en suspension. {Anekklar, Borkar, et al. 1998 }**

Cependant, pour des suspensions de poudres dans une matrice plus visqueuse, un comportement Newtonien est observé. La réponse non Newtonienne peut être attribuer aux interactions entre particules et aux changements hydrodynamiques entre la suspension et le fluide seul {Teipel U. et Förter-Barth 2001}. À faible vitesse de cisaillement, les forces inter particulaires dominent les forces hydrodynamiques.

Dans l'étude des combustibles, le travail de Miller, Lee et Powell (1991) montre que les suspensions de poudres d'aluminium micrométriques présentent les mêmes caractéristiques dans un fluide de faible viscosité et sont caractérisées par un comportement rhéofluidifiant expliqué par des interactions inter particulaires fortes {Russel 1983} alors que le comportement dans un fluide plus visqueux est newtonien. La viscosité des suspensions où les particules n'interagissent pas dans un fluide newtonien est connue pour être indépendante de la vitesse de cisaillement {Goto 1982}{Chan 1984}, soit lorsque les particules sont suffisamment grandes pour que les

forces hydrodynamiques dominant. Cependant, la morphologie de ces suspensions dépend du temps et un comportement thixotropique peut être observé, comme on le constate sur la figure 1-4 de Miller, Lee et Powell :



**Figure 1-4 : Suspensions d'aluminium dans une huile de paraffine, sens croissant du taux de cisaillement : ( $\circ$ ), sens décroissant ( $\bullet$ ) et dans le HTPB, sens croissant ( $\square$ ), et décroissant ( $\blacksquare$ ) {Miller 1991}.**

La figure 1-4 montre le comportement non newtonien de particules d'aluminium micrométriques et la dépendance de ces suspensions avec le temps. Un de nos travaux sera de vérifier ces observations avec les particules nanométriques. Dans le cas de l'étude de suspensions de particules de  $3\mu m$  de diamètre, Miller Lee et Powell, font mention de l'agrégation comme explication du comportement observé. En effet, les propriétés rhéologiques et dynamiques des suspensions dépendent fortement de la fraction volumique et de la taille des particules ainsi que de leur distribution spatiale

{F.M Horne et W.Richterring.2000}{Metzner. A.B (1985)}{Le Meins 2002 }{Wagner et Bender 2004 }.

Si le comportement de suspensions micrométriques peut s'expliquer par les interactions entre les particules. Les suspensions colloïdales montrent un aspect plus complexe lorsqu'il s'agit d'expliquer leur comportement rhéologique. En effet, l'augmentation des interactions interparticules avec la fraction volumique entre les colloïdes implique la formation d'agrégats. Cette formation d'agrégats, dont la dimension effective est bien plus grande que les particules élémentaires résulte de collisions entre les particules {Serra, Colomer, et al. 1996}. Leur structure est sujette à modification avec le temps et la contrainte imposée. Cette revue de littérature montre les comportements typiques que nous devrions observés lors de nos expériences. Cependant, de telles études rhéologiques n'ont pas été enregistrées, ni publiée pour des particules d'aluminium nanométriques enrobées de polyéthylène. Notre travail consistera donc à vérifier les assertions démontrées par les auteurs cités précédemment et investiguer l'effet de l'enrobage sur les propriétés rhéologiques des suspensions, en se concentrant sur la formation d'agrégats notamment.

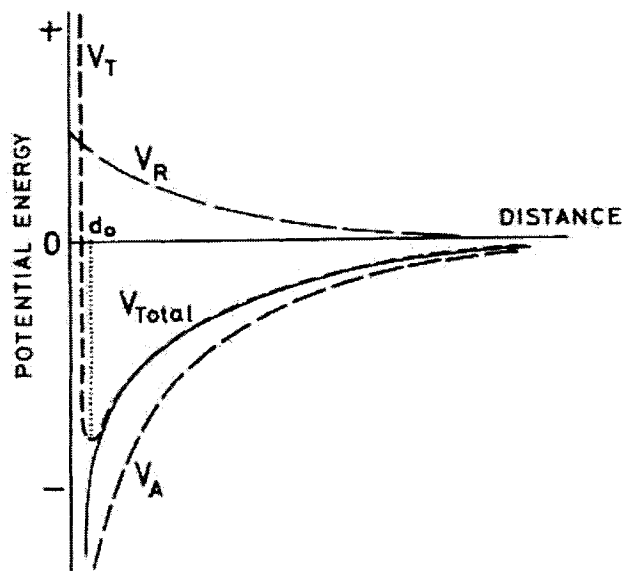


#### 1.4 Agrégation des colloïdes en suspensions

On peut d'ores et déjà énumérer deux mécanismes différents qui sont à l'origine de l'agrégation des particules :

- 1) La coagulation Brownienne, due à un mouvement Brownien faible {Russel 1980 } pour les particules dont la taille est inférieure au micromètre.
- 2) La contrainte imposée qui augmente la fréquence des collisions pour les particules dont le diamètre est compris entre 1 et 40 microns {Serra, Colomer, et al. 1996 }.

Avant d'énumérer les théories d'agrégation des particules colloïdales, Il faut noter qu'entre des colloïdes agrégés, les forces de Van der Waals dominent et la courbe d'énergie potentielle est comme montrée dans la figure 1-5 {Hunter R.J 1982 } :



**Figure 1-5 : Énergie potentielle en fonction de la distance séparant deux particules pour une paire de particules fortement agrégées {Hunter R.J 1982}**

Le premier à s'intéresser à l'étude des agrégats est Smoluchowski qui propose en 1917 une théorie cinétique sur la formation des agrégats sans attraction interparticules. Plus tard, Fuchs inclue les effets liés aux attractions et répulsions interparticulaires. Zeichner et Schowalter, ainsi que Van de Ven et Mason ont calculé les trajectoires de particules en tenant compte des interactions hydrodynamiques et les forces de surfaces d'attraction moléculaire agissant entre deux particules. Cette étude révéla qu'à haut taux de cisaillement, les forces hydrodynamiques retardent l'agrégation plus que les forces attractives l'augmentent {Russel 1980}.

En ce qui concerne les interactions entre les agrégats, trois paramètres apparaissent comme caractérisant la limite à haut taux de cisaillement pour plusieurs types de suspensions, ces trois paramètres sont le taux de cisaillement critique, la viscosité plastique ainsi que la contrainte résiduelle provenant du potentiel inter particulaire {Hunter R.J 1982},{W.B Russel 1980}. On retrouve ces paramètres dans le rhéogramme des suspensions qui représentent la contrainte appliquée en fonction de la vitesse de cisaillement {Potanin & Russel W.B }.

L'étude du comportement des suspensions a mené Hunter et ses associés à développer un modèle d'agrégation connu sous le nom de : « elastic floc model »

Ce modèle est basé sur l'hypothèse que la structure induite par le pré conditionnement de la suspension est une somme de petits agrégats qui sont caractérisés par le fait que leur structure de particules renferme du fluide à l'intérieur de l'agrégat.

Lorsque les forces attractives sont faibles, les agrégats sont des structures dites ouvertes (grande quantité de fluide à l'intérieur) et lorsque les forces attractives sont plus fortes,

les particules élémentaires sont plus proches et la quantité de fluide prisonnier est plus faible {Hunter R.J 1982}. Cependant, ce modèle prévoit que le ratio entre les particules, solides, et le fluide est constant, ce taux étant défini de la façon suivante :

$C_{FP} = \phi_F / \phi_p$  où  $\phi_F$  est la fraction volumique des agrégats et  $\phi_p$  est la fraction volumique des particules.

Ce ratio peut être calculé à partir des équations d'Einstein ou de Mooney, de mêmes par celle de Krieger et Quemada qui donnent l'évolution de la viscosité en fonction de la fraction volumique.

À cause de la présence des forces interparticulaires et de l'existence d'une barrière énergétique entre les forces attractives et répulsives (voir figure 1), le modèle d'agréations doit aussi prendre en compte la force maximum qui peut être soutenue par des particules avant que le lien entre ces particules ne casse.

Cette force maximum avant que les forces hydrodynamiques du flux ne dominent le comportement est définie telle que :

$$F_M = \left( \frac{d(V)}{dd} \right) = a \left[ \frac{A}{12kd_1^2} - B(\varepsilon, kd_1)\xi^2 \right] \quad (2)$$

Avec  $A$ , la constante de Van der Waals,  $\varepsilon$ , la permittivité du fluide,  $k$ , le paramètre de Debye-Hückel et  $B(\varepsilon, kd_1)$  la fonction pour laquelle, les particules interagissent au même potentiel :

$$B(\varepsilon, kd_1) = \frac{2\pi\epsilon k}{(1 + \exp(kd_1))} \quad (3)$$

Ce modèle permet aussi d'approcher la structure de l'agrégat définie par le nombre total de lien par agrégats, qui se calcule de la façon suivante :

$$n_c = \frac{(C_{FP} + 0.7)}{bC_{FP}(C_{FP} - 1)a^2} \quad (4)$$

Ce modèle de formation d'agrégats fournit une description simple et effective des colloïdes coagulés dans une géométrie simple Couette et pour des vitesses de cisaillement modérées à très élevées.

A la suite de l'étude de la formation des agrégats certains auteurs se sont penchés sur l'amélioration de la cassure des agrégats durant le flux, modélisant la variation de structure des agrégats avec la vitesse de cisaillement. Russel et Sonntag (1986) introduisent dans l'étude des agrégats deux facteurs qui seront primordiales pour l'avancée de l'étude des agrégats de colloïdes; D représente la structure intérieure de l'agrégat {Sonntag & Russel W.B 1986} et n, le nombre de densité des sphères. Le paramètre D, représentatif d'une structure fractale lorsque  $D < 3$ , sera par la suite plusieurs fois utilisé et étudié, afin de modéliser le comportement des dispersions agrégées sur la base d'un modèle fractal {Potanin & Uriev 1991}{Potanin & Russel W.B 1997}.

Le modèle fractal présente l'avantage de prendre en considération l'évolution de la structure de l'agrégat ainsi que sa fracture en s'appuyant sur la contrainte maximale que peut supporter un agrégat. De plus, certains auteurs ({Rueb & Zukoski 1998}{Buscall, Mills, et al. 1988}{Chen 1991}) ont développé des lois empiriques

simples permettant de calculer les paramètres fractales, tels que la distance fractale ou encore la longueur chimique, qui sont reliés à la déformation critique ou aux modules dynamiques de la suspension :

$$\gamma_c = \phi^{-1} \text{ et } G' = \phi^m \text{ avec } m = \frac{3 + d_{chem}}{3 - d_f} \quad (5)$$

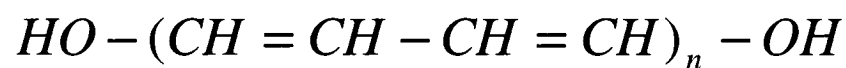
Ces paramètres permettent de décrire les propriétés statiques des suspensions de colloïdes, cependant la microstructure change selon la déformation ou la contrainte imposée et les propriétés rhéologiques sont gouvernées par le changement de microstructure qui résulte de la compétition entre les forces hydrodynamiques et le mouvement Brownien {Yziquel 1999}.

## CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE

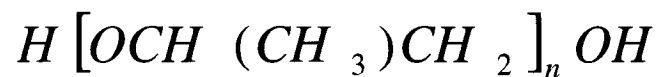
### 2.1 Les matériaux

Le choix des suspensions a été fait de façon à rester dans l'optique d'une application concrète. Les matrices que nous avons choisies sont les deux pré-polymères qui font souvent office de matrice dans la composition des carburants pour fusée :

Le polybutadiène à terminaison hydroxyle (HTPB) et le polypropylène glycol (PPG). Ces deux polymères sont des polymères téléchéliques, dont les fonctions à la fin des chaînes pourraient réagir et former des liaisons hydrogènes avec les poudres nanométriques. Afin d'observer (ou non) un effet de la présence de ces groupes, nous avons testé une troisième matrice pour les cisaillements en continu seulement, cette matrice est un poly(diméthyl)siloxane (huile de silicone).



**Figure 2-1 : Polybutadiène à terminaison hydroxyle**



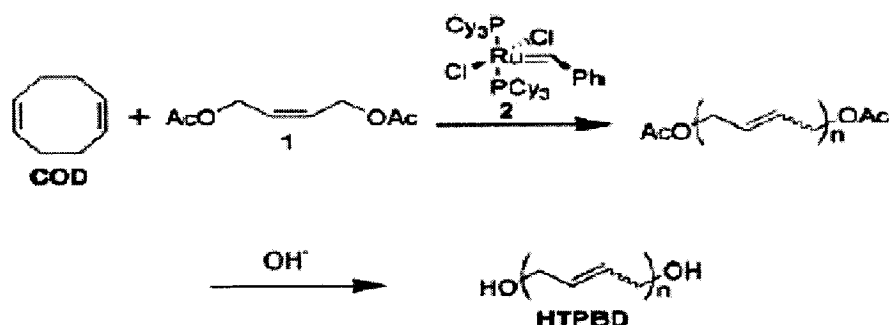
**Figure 2-2 : Polypropylène glycol**



**Figure 2-3 : Polydiméthylsiloxane**

Le polybutadiène à terminaison hydroxyle provient de ARCO Chemicals et a une masse moléculaire nominale de 2800g/mol avec un facteur de polydispersité égal à 1,8 et une densité de 0,90 g/cm<sup>3</sup>. De plus, un apport de 0,5 wt% de diterbutyl hydroxy quinone a été ajouté au polymère afin de prévenir l'oxydation. Il est newtonien jusqu'à un taux de cisaillement de 100,0 sec<sup>-1</sup> et on a mesuré sa viscosité à 8,7 Pa.s à 25,0°C.

Le polypropylène glycol présente une masse moléculaire nominale de 3000g/mol et un index de polydispersité de 1,1, sa densité est égale à 1,01 g/cm<sup>3</sup>. Le propylène glycol présente aussi un comportement newtonien et sa viscosité en cisaillement continu a été mesurée à 0,61 Pa.s. Les polymères téléchéliques sont des polymères dont les chaînes sont fonctionnalisées (-OH ;COOH ; -H ;N3 ;NH2). Il existe plusieurs voies de polymérisation qui sont l'ouverture de cycle, la polymérisation anionique vivante et la polymérisation radicalaire (ATRP). La synthèse du HTPB, peut se faire par ouverture de cycle du cyclo-octadiène :



**Figure 2-4 : Synthèse du HTPB par ouverture de cycle {Hirao 1999}**

Dans un soucis de réalisme, nous avons étudié trois suspensions différentes dans chaque cas, c'est à dire à 2,1; 6,25 et 10,0% en volume; cette dernière concentration étant la valeur usuelle de poudres d'aluminium que l'on peut trouver en suspension dans des combustibles de type militaire.

Nous avons testé 12 mélanges, c'est à dire trois pourcentages pour deux matrices et deux types de suspensions. Les poudres d'aluminium que nous utiliserons dans les suspensions sont des poudres fournies par la société TEKNA Plasma Systems (Sherbrooke, Québec). Leur diamètre annoncé est de 120nm et leur surface spécifique de  $16,7\text{m}^2/\text{g}$  (Figure 3-1 et 3-2). Nous avons pris soin, tout au long de notre projet de n'utiliser que des poudres d'un même lot.

Le fluide de suspension est ajouté aux particules et mélangé durant 30 minutes à l'aide d'un homogénéisateur de marque POLYTRON® PT-G, dont la vitesse maximale est de  $22000\text{ min}^{-1}$  et la puissance d'opération égale à 1600W. Les suspensions sont ensuite homogénéisées par ultrason durant 3 minutes et sont placées dans un four sous vide à  $60,0^\circ\text{C}$  pendant une durée de 2h à 8h, afin d'enlever les bulles d'air capturées lors de l'homogénéisation.

Le polyéthylène haute densité est polymérisé par coordination, utilisant le catalyseur Ziegler Natta (réalisé par Cédric Roy, {Roy et al.(2004) } sur les particules d'aluminium, c'est ce qu'on appelle le greffage. Le pourcentage massique du



polyéthylène est de 22,6% pour les premiers tests que nous avons faits. Nous avons ensuite produits des suspensions dont l'enrobage était de 9,5% en poids et les résultats de l'article présenté au chapitre 3 sont obtenus avec ces dernières.

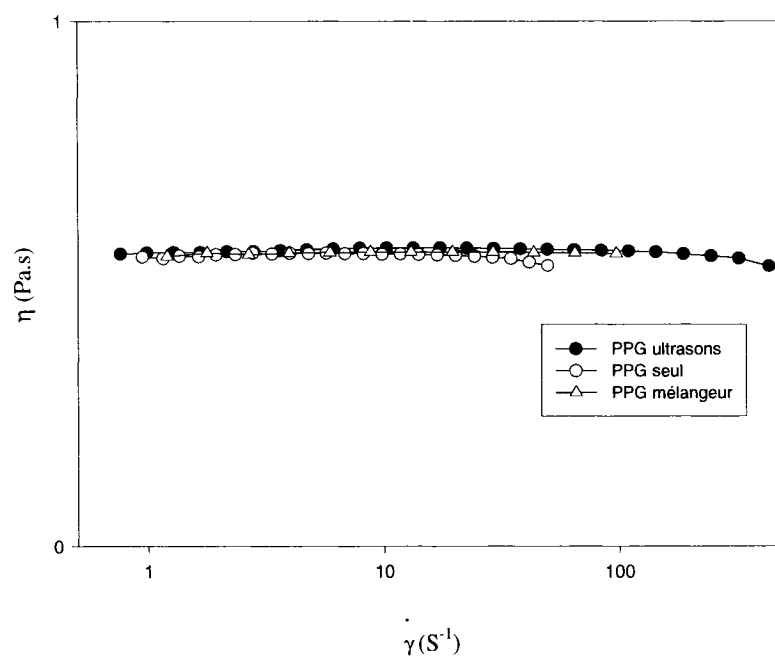
## 2.2 Les méthodes

### 2.2.1 *Mélanges*

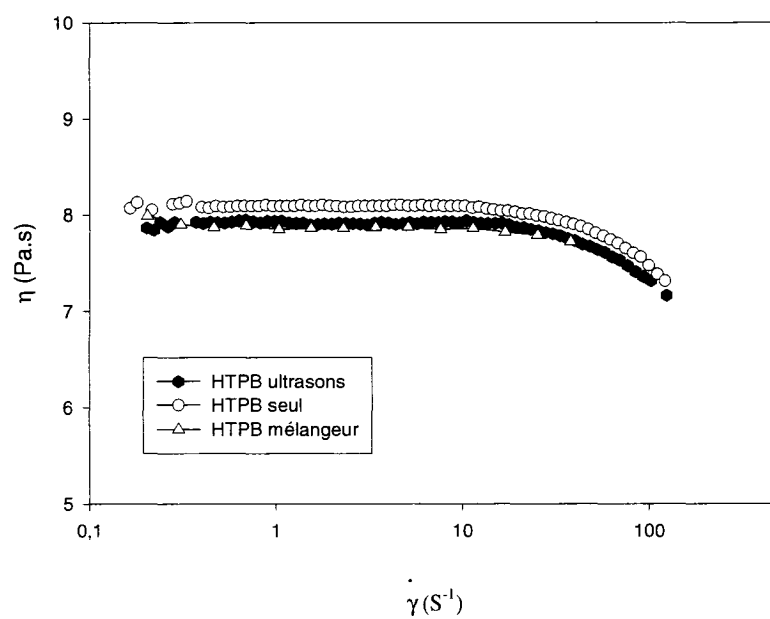
#### 2.2.1.1 Effet du mélangeur et ultrasons sur la matrice

Avant d'appliquer les ultrasons au mélange, nous avons testé l'effet des ultrasons sur la matrice seule (Figure 2-4 et 2-5). Après l'avoir soumis à deux méthodes de dispersion, nous avons quantifié les propriétés de la matrice, celles-ci ne variant pas avec l'échauffement.

En effet, nous avons perturbé notre matrice de différentes façons, soit, en utilisant les ultrasons et en utilisant le mélangeur. À la suite de ces perturbations, nous avons mesuré la viscosité en cisaillement continu de la matrice (Figure 2-4 et 2-5). Ainsi, nous avons voulu nous assurer que nos matrices n'étaient pas affectées par la méthode de préparation.



**Figure 2-5: Effet des ultrasons sur la matrice PPG**

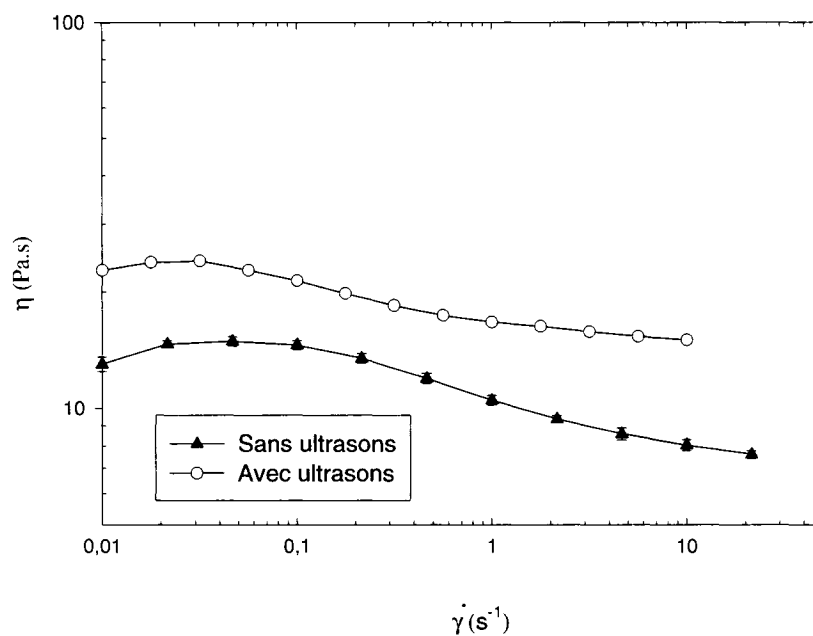


**Figure 2-6 : Effet des ultrasons et du mélangeur sur matrice HTPB**

Au regard des résultats, sur la figure 2-4 pour le PPG et 2-5 pour le HTPB, il apparaît pour les deux matrices, que ni le mélangeur, ni les ultrasons n'impliquent une dégradation importante de la matrice par échauffement (dans un intervalle de  $\pm 5\%$ ). Par conséquent nous avons couplé ces deux méthodes afin de réaliser nos mélanges.

### 2.2.1.2 Effet des ultrasons sur les mélanges.

La figure 2-6 rend compte des deux façons dont nous avons préparé les échantillons dans le HTPB au début de nos travaux.

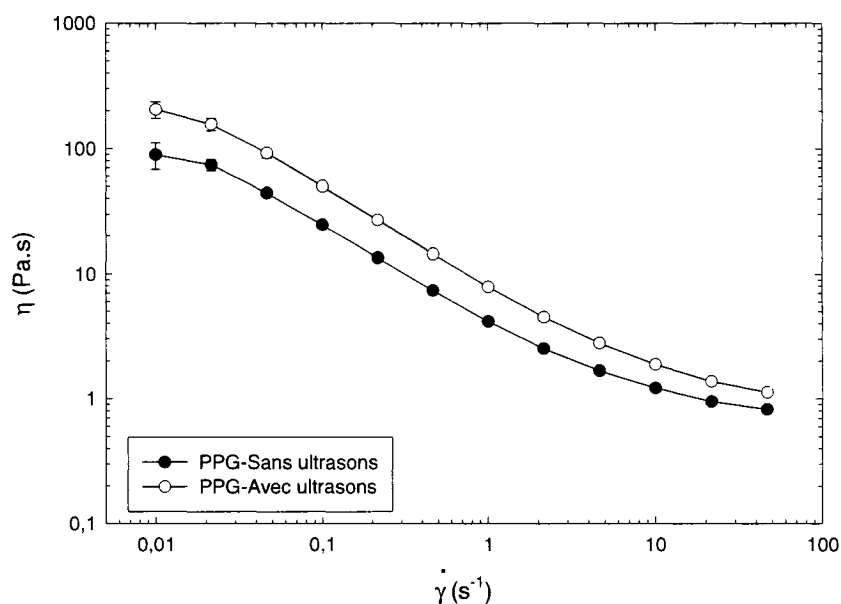


**Figure 2-7: HTPB + 6,2 Vol% PE-Effet des ultrasons**

Les valeurs de viscosité sur la figure 2-6 de l'ordre de 10 Pa.s à faible vitesse de cisaillement ( $0,01s^{-1}$ ) correspondent au mélange réalisé avec tamis, mais sans ultrason. La courbe présentant les valeurs les plus élevées correspond aux échantillons préparés

avec l'aide des ultrasons, on remarque que les valeurs mesurées sont plus hautes que l'échantillon préparé sans ultrasons.

On observe le même phénomène avec la matrice PPG sur la figure 2-7 :



**Figure 2-8 : PPG + 6,2Vol % PE-Effet des ultrasons**

Cependant, si on tient compte de la reproductibilité des essais (Tableaux 2-1 et 2-2), on constate que les essais réalisés avec les échantillons passés aux ultrasons produisent des résultats dont la reproductibilité est meilleure. Cette observation est faite grâce au pourcentage de reproductibilité calculé pour trois échantillons frais sur deux séries d'échantillons (deux « batchs ») différentes et ce, sans pré-cisaillement (tableaux 2-1 et

2-2). On peut imputer cet effet à une meilleure dispersion des échantillons. Cependant on ne devrait pas obtenir d'augmentation de la viscosité, à moins que la dispersion entraîne une augmentation du nombre des surfaces susceptibles d'augmenter les interactions entre les particules.

Tableau 2-1: Reproductibilité des essais.

Pour PPG + 6,2Vol% poudres enrobées

<b>PPG + 6,2 Vol %PE</b>		
<i>Reproductibilité (%)</i>		
<b>Taux de cisaillement</b>  ( $s^{-1}$ )	<b>Avec ultrason</b>	<b>sans ultrason</b>
0,01	7,9	24,0
0,02	5,3	10,2
0,05	3,9	4,7
0,10	2,5	3,2
0,22	1,5	3,8
0,46	1,9	5,8
1,00	2,2	5,2
2,15	2,4	2,6
4,64	2,5	2,1
10,00	2,6	1,7
21,54	2,7	1,3
46,42	2,7	1,2

Tableau 2-2 Reproductibilité des essais.

Pour HTPB + 6,2Vol% poudres enrobées

<b>HTPB+6,2 Vol% PE</b>		
<i>reproductibilité (%)</i>		
<b>Taux de cisaillement</b>  ( $s^{-1}$ )	<b>Avec ultrason</b>	<b>sans ultrason</b>
0,01	0,7	3,6
0,02	1,3	1,1
0,05	2,0	2,4
0,10	0,9	2,6
0,22	0,4	2,9
0,46	1,2	3,0
1,00	1,3	2,8
2,15	1,1	2,4
4,64	0,8	2,1
10,00	0,6	1,9
21,54	0,5	1,7



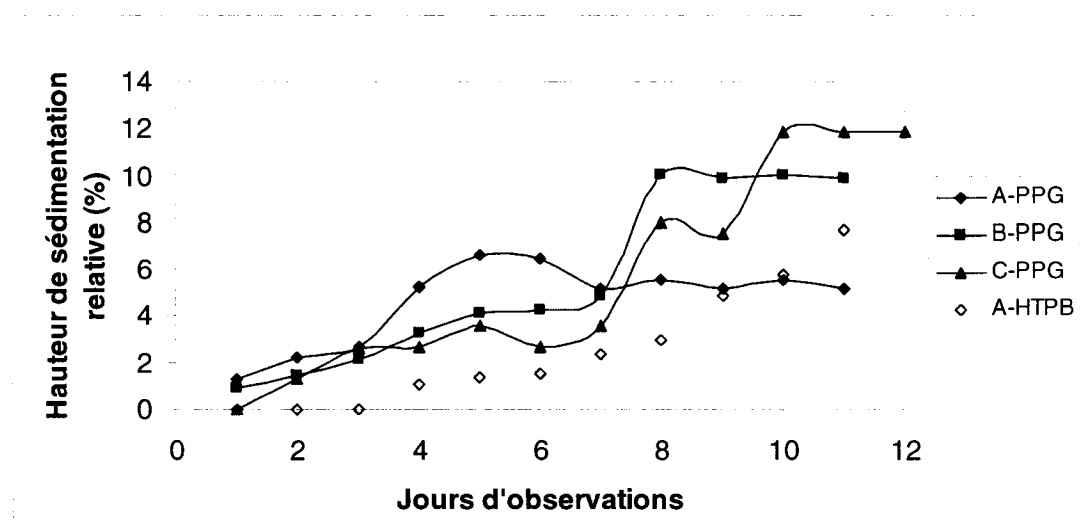
### 2.2.1.3 Effet des ultrasons sur la sédimentation des mélanges.

Bien que les essais rhéologiques effectués sur les échantillons avec différents modes de dispersion ont révélé un effet positif sur la dispersion des poudres, il était judicieux d'observer l'évolution de nos suspensions dans le temps afin d'observer la sédimentation des particules dans nos fluides de suspensions. Après avoir tamisé ( $\phi=600\mu\text{m}$ ) des poudres enrobées afin de les réduire en fines poudres, un mélange est effectué en utilisant l'homogénéisateur pendant 30 minutes. A la suite de ce mélange, 3ml sont prélevés dans une seringue est installé sur une étagère, laissé à la gravité. Ceci constitue l'échantillon A (non dégazé). Le reste du mélange est passé aux ultrasons durant trois minutes. 3ml du mélange sont prélevés dans une seringue et laissé à la gravité, ceci constituant l'échantillon B (ultrason-3 minutes). Enfin, le reste du mélange est placé dans un four sous vide pendant une heure à  $60,0^{\circ}\text{C}$  et on répète l'opération afin d'obtenir l'échantillon C (dégazage+ ultrason)

Nous avons mesurés l'opacité dans les échantillons au fil du temps afin de déterminer une hauteur de sédimentation relative. Les résultats sont compilés dans la figure 2-8. Il apparaît sur cette figure, dès la première mesure sur les mélanges à base de PPG, 10h00 après que les échantillons soient mis en place, une séparation de phase dans les échantillons A et B (une hauteur relative élevée).

En haut de la seringue, une fine couche de PPG semble détacher du reste du mélange. Au deuxième jour, on observe pour tous les mélanges, une différence de teinte dans le

bas de l'éprouvette qui pourraient correspondre à la formation d'agrégats et donc à une sédimentation. En haut de l'éprouvette, on observe toujours une séparation de phase entre la matrice transparente et la suspension (cette séparation a augmenté). Au milieu de l'échantillon C, on constate des différences de clarté dans les gris, 3 zones sombres. Dans les échantillons A et B, on constate un nombre plus important de ces zones sombres. Ceci emmène à penser que des bulles d'air (ou des agrégats) perturbent la dispersion des poudres.



**Figure 2-9 : Évaluation de la sédimentation**

Il apparaît une différence dans les méthodes de préparation et le couplage du dégazement aux ultrasons semble retarder la sédimentation des poudres enrobées dans le PPG. Cependant, on peut se demander à quel phénomène est dû la différence de sédimentation des poudres entre le PPG et le HTPB.

En effet, les différences de comportement dans le temps peuvent être du à la viscosité des matrices qui impliquent une sédimentation plus lente dans le cas du HTPB, qui est environ dix fois plus visqueux que le PPG. Cependant, cette vitesse de sédimentation peut aussi être relié à la taille des particules qui seraient donc plus petite dans le HTPB à la vue des résultats de la figure 2-8.

Une des intéressantes constatations est que les essais en rhéologie ne seront pas affectés par la sédimentation, celle-ci faisant son apparition significative seulement après 12h, dans le mélange PPG.

### 2.2.2 Mesures rhéologiques

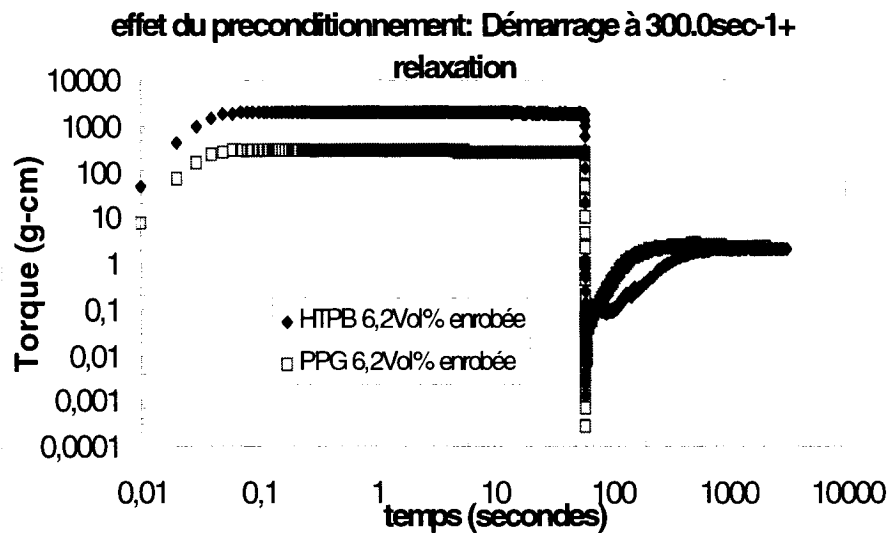
Afin d'étudier la suspension, nous travaillerons en viscosité relative pour s'affranchir de la viscosité de la matrice. Nous définirons la viscosité relative de telle sorte que :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta_{susp}(\dot{\gamma})}{\eta_{matrice}(\dot{\gamma})} \quad (6)$$

Où  $\eta_{matrice}$  est la viscosité sans particules.

Pour tous les mélanges, nous appliquons une précontrainte consistant en un cisaillement de  $300.0 s^{-1}$  pendant 60,0sec afin d'effacer l'histoire de contrainte des suspensions due à la préparation et à la mise en place de l'échantillon, et un temps d'équilibre de 500,0 sec avant de débiter la mesure. Ce temps a été déterminé suite à des essais en démarrage sur nos suspensions (Figure 2-10). Nous avons aussi vérifié

l'absence de glissement en utilisant deux gaps différents lors de nos essais avec la géométrie couette.



**Figure 2-10 : Effet du pré conditionnement. Test en démarrage suivit d'un temps de relaxation**

#### 2.2.2.1 Cisaillement continu

La viscosité en cisaillement continu est une des fonctions les plus largement mesurées et des mesures non constantes de cette fonction sont le signe qu'un fluide est Non-Newtonien. Nous étudierons les mélanges entre  $0,001$  et  $300\text{ s}^{-1}$  pour tous les échantillons, afin de déterminer l'influence de l'enrobage et du pourcentage des poudres en suspension sur cette fonction essentielle en rhéologie. La viscosité en cisaillement continu est définie telle que :

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{-\sigma_{21}}{\dot{\gamma}_0} \quad (7) \quad \text{où } \dot{\gamma}_0 \text{ est la vitesse de cisaillement et } \sigma_{21} \text{ la contrainte de}$$

cisaillement correspondante.

Les essais présentés ci après ont été réalisés sur le rhéomètre ARES, à déformation contrôlée avec une géométrie couette ayant un gap de 1,20 mm. Nous avons cependant aussi utilisé un rhéomètre de la société Bohlin, le CVO, à contrainte contrôlée. Cet appareil a été utilisé à des fins de vérifications de résultats et de corrélations entre différentes machines.

Les essais en cisaillement continu ont été effectués en aller-retour de façon à mettre en évidence la réversibilité des essais, mais aussi d'observer l'effet de l'enrobage sur la thixotropie du matériau, s'il en présente une.

#### 2.2.2.2 Cisaillement oscillatoire

Les études du comportement oscillatoire permettent de calculer les propriétés viscoélastiques du matériau. Ces propriétés peuvent être largement influencé par différents facteurs tels que le pourcentage de charge en suspension, l'enrobage ou non des particules, et la température.

Les essais en dynamique seront effectués à l'aide d'une déformation imposée sous forme oscillatoire :

$$\gamma(t) = \gamma^0 \sin(\omega t) \quad (8)$$

Où  $\gamma^0$  est l'amplitude de la déformation. Le rhéomètre ARES enregistrera le couple réponse de l'échantillon.

La réponse à cette déformation, le signal de contrainte est aussi sous forme oscillatoire, mais déphasé de l'angle  $\delta$  :

$$\sigma_{12} = \sigma_{12}^0 \sin(\omega t + \delta) \quad (9)$$

La viscosité en mode dynamique, appelée viscosité complexe est définie comme suit :

$$\eta^* = -\sigma_{12}^0 / \dot{\gamma}^0 \quad (10)$$

Les grandeurs physiques les plus utilisées sont le module élastique  $G'$ , associé à l'énergie accumulée réversiblement, ce module, dépendant de l'amplitude de la déformation imposée au matériau et du cosinus de l'angle de perte,  $\delta$  qui représente le retard de la réponse du matériau à la sollicitation en déformation :

$$G' = \omega \eta^* \quad G'(\omega) = -\frac{\sigma^0}{\dot{\gamma}^0} \cos \delta \quad (11)$$

Le module visqueux  $G''$ , associé à l'énergie dissipée irréversiblement :

$$G'' = \omega \eta' \quad G''(\omega) = -\frac{\sigma^0}{\dot{\gamma}^0} \sin \delta \quad (12)$$

Et le module complexe  $G^*$  :

$$G^* = G' + iG'' , \text{ la norme } |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (13)$$

## **CHAPITRE 3 : PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DE SUSPENSIONS NANOMÉTRIQUES D'ALUMINIUM ENROBÉES DE POLYÉTHYLENE**

### **3.1 Présentation de l'article**

Cet article a été soumis à la revue Rheologica Acta en Juillet 2005. Il comporte les résultats rhéologiques en cisaillement continu et oscillatoire des suspensions de particules d'aluminium enrobées et non enrobées. Il comporte aussi une étude originale de l'interaction entre les différents fluides de suspensions, le Polyéthylène ainsi que l'aluminium par le calcul de paramètres d'adhésion afin de relier ces paramètres aux essais rhéologiques et ainsi expliquer l'effet de l'enrobage sur les composites et la formation d'agrégats.

### 3.2 Rheological properties of suspensions of polyethylene-coated aluminum nanoparticles.

*Baptiste Mary<sup>1</sup>, Charles Dubois<sup>1</sup>, Pierre J. Carreau<sup>1</sup> and Patrick Brousseau<sup>2</sup>*

*1 Center for Applied Research on Polymer and Composites (CREPEC, Department of Chemical Engineering, Ecole Polytechnique, Montreal (Quebec), Canada. C.P.6079, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, H3C 3A7.*

*2-Defense Research and Development Canada (DRDC), 2459 Pie XI, Blvd North, Val-Bélair, QC, G3J 1X5, Canada.*

**Keywords:** Rheology of coated particles, Aluminum particles, Aggregates, Colloidal suspensions, Wettability.

#### *3.2.1 Abstract*

Ultrafine aluminum powder has been identified as very promising fuels for novel energetic materials formulations. However, the large specific surface area of this powder facilitates its oxidation and greatly reduces its shelf life. Therefore different coating processes have been proposed to solve this problem. The rheology of viscous suspensions of nanoparticles still remains poorly understood and the effect of the coating of such particles on the flow behavior is even more difficult to assess. We have studied the rheology of ultrafine aluminum suspensions in three low molecular weight



polymers of different viscosities: a hydroxy-terminated polybutadiene and a polypropylene glycol and a polysiloxane. The nanosize aluminum powder had previously been coated by a thin layer of high density polyethylene using an in-situ polymerization process. The rheological characterization of the suspensions was conducted by the means of steady and oscillatory shear flow measurements for non-coated and coated particles. The effect of the coating process on the steady shear viscosity of the suspensions is discussed in terms of the interactions between the particles and the suspending fluids.

### *3.2.2 Introduction*

In spite of the high expectations about the potential use of ultrafine aluminum powder in energetic materials, several problems remain to be overcome before being able to fully benefit of the large specific area of the powder. Among these difficulties, the control of the thickness of the oxide layer at the surface of the particles has received a particular attention. The alumina content of ultrafine aluminum powder has an important detrimental effect on the performance of energetic materials. Several coating approaches have been proposed to reduce or prevent the oxidation of aluminum particles during storage and handling. Among them are coatings by carbon deposition (Ermoline et al. 2002) stearic acid and aluminum diboride deposition (Kwon et al. 2003), polyvinylidene fluoride deposition by SCF carbon dioxide (Glebov et al. 2001) and polystyrene polymerization (Kimura et al. 2001). Recently, we have studied an in-

situ polymerization reaction as a means of forming a thin layer of high density polyethylene (HDPE) on nanosize aluminum particles (Dubois et al. 2004; Roy et al. 2003). The coating process is a modified Ziegler-Natta polymerization where the surface of the aluminum particle is used to attach the catalyst system. The reaction is conducted by suspending the ultrafine powder in a solvent.

Even if metal nanoparticles have so far shown promising combustion properties, their use in energetic materials formulations remains conditional to identifying appropriate mixing conditions for their compounding. Contemporary plastic bonded explosives and solid rocket propellants are composite materials prepared from suspensions that often contain more than 80 % w/w in solids. In propellant formulations, the metal particles can account for about one quarter of the dispersed phase. The rheology of these highly loaded systems is sensitive to even small changes in composition. Therefore, there is a real interest in investigating the effect of using nanoparticles on the processability of these suspensions. In a recent work, Teipel and Förter-Barth (2001) studied the rheology of suspensions containing Alex (Argonide Corporation, Sanford, FL, USA) nanosize aluminum particles having a specific surface area of  $11.2 \text{ g/m}^2$  (Teipel and Förter-Barth 2001). In their work, they considered two suspending fluids: paraffin oil and a hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB). They found that with increasing concentration of aluminum particles, the paraffin based suspension exhibits a clear shear-thinning behavior while the HTPB blend, of higher viscosity, remained Newtonian up to a shear rate of about  $100 \text{ s}^{-1}$ . This shear-thinning behavior is strongly correlated with the volume fraction of particles in the suspension.

As it is well known, for suspensions of spherical particles in a Newtonian fluid, such a behavior is due to the particle-particle interactions (Russel 1980; Metzner 1985). More precisely, the rheology of suspensions depends on the particle diameter since the Brownian motion and interparticle forces are of similar importance for nanometer size fillers while hydrodynamic forces dominate for large ( $> 1 \mu\text{m}$ ) dimensions (Russel 1980).

As a general rule, suspensions are classified as colloidal suspensions when the diameter of the particles varies from 1 nm to 1000 nm (Metzner 1985). Accordingly, if properly dispersed, suspensions prepared using ultrafine aluminum particles, with average diameter less than 250 nm, should present colloidal characteristics. The surface effects in colloidal suspensions are very important and the forces governing the rheological behavior arise from several sources: Van der Waals, Brownian forces and forces imparted by the flow field, or hydrodynamic forces. The attractive and repulsive forces are not the only parameters of importance to the rheology of colloidal suspensions since the volume fraction, the particle size and the particles shape can all have a significant effect (Metzner 1985).

In the case of colloidal dispersions, the suspending fluid plays a major role on the rheological behavior. Indeed, Napper (1977) indicated that the interactions between the coating of particles and polymer melts generally dominate the dispersion forces making the stability dependent primarily on the polymer chains-suspending fluid thermodynamics. For a very good solvent, the interparticle forces should be repulsive to obtain a stable suspension (Russel 1980). Thermodynamic interaction forces could

play a major role on the dependence of the maximum packing fraction of the solids in a suspending fluid and are related to the surface tension. The adhesion of a fluid on a solid is determined by the surface tension, i.e. the excess of free energy per unit of surface unit (Sacher 1983), the spreading coefficient and the thermodynamic work of adhesion, i.e. the force needed to separate two different bodies in contact (Landry, 1996).

Recently, Hoekstra et al. (2003) reported that a fairly dense particle network in suspensions can develop at rest. In start-up flows, the network of particles breaks down into individual flocs, which continuously break down and are rebuilt. During steady shear flow conditions, the attractive interparticle forces can be attributed to various sources ranging from Van der Waals interactions to capillary and electrocapillary forces.

In addition to the difficulty of getting a good grasp of theoretical aspects of colloidal suspensions, experimental investigations on these media are also quite challenging. Therefore, our first objective in this work was to establish a reliable method to prepare the suspensions of interest. Our second and main objective was to determine the effect of HDPE coating on the rheology of suspensions of aluminum nanoparticles, assess the interactions between the coating and the suspending fluid and establish how these interactions affect the rheological properties of these suspensions.

### 3.2.3 *Experimental*

#### 3.2.3.1 Materials and techniques

The ultra fine aluminum powder used for this study was obtained from TEKNA Plasma Systems (Sherbrooke, Quebec). The particles had a mean diameter of 120 nm, a specific surface area of  $16.5\text{m}^2/\text{g}$  and a density of  $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ . A micrograph of the powder is shown in Figure 3.1. The coating of the powder with high density polyethylene was carried out by a Ziegler-Natta polymerization with a coordination catalyst grafted on the surface of the particles. A complete description of this process has been published by Roy et al. (2003). The powder specially prepared for carrying out the rheological measurements was coated by a layer of HDPE corresponding to 10 wt %, as determined by thermogravimetric analysis. A transmission electron microscopic (TEM) picture of HDPE coated particles at a magnification of 340 000 is shown in Figure 3.2. The coating thickness is approximately 5 nm and a HDPE bridge between two adjacent particles is also seen.

The particle size characterization experiments were carried out using a MALVERN Mastersizer 2000 light scattering apparatus. Just before measuring the particle size distribution, ultrasounds were applied to the powder suspensions in hexane, by means of a 1.25 cm probe (SONICS) operating at a pulse amplitude of 50% and a power level of 360W for 3 min. The results are presented in Figure 3.3 in terms of number and volume based diameter distributions, the data are a ratio of surfaces and

ratio of volume (this is the reason of the percentage expression). Figure 3.3(a) shows that the number average diameter of the uncoated particles is quite close to the nominal size of 120 nm, but a non negligible fraction of larger particles are present as clearly seen in Figure 3.1 as well as indicated by the a peak around 4  $\mu\text{m}$  for the volume weighted distribution in Figure 3.3(a). The size distribution for the coated particles remains similar to that of the uncoated particles as shown by Figure 3.3(b). The number based distribution is close to the nominal size of 120 nm, but the volume based distribution is broader and shifted to somewhat larger values with a peak at about 7  $\mu\text{m}$ . This suggests that the ultrasonic mixer was efficient to break down most of the agglomerates formed during the coating process. The coated particles were found to be much larger before mixing with the sonic probe (results not shown).

Three suspending fluids have been used. The first one was a commercial grade liquid prepolymer hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) obtained from Arco Chemicals and sold under the product name R45-HT. This prepolymer had a nominal molecular weight ( $M_n$ ) of 2800 g/mol, a polydispersity index of 1.8 and a density of 0.90 g/cm<sup>3</sup>. An amount of 0.5% w/w of di-terbutyl hydroxy quinone (DTBHQ) was dissolved in the polymer to prevent early oxidation. The HTPB was found to have a Newtonian behavior up to 100 s<sup>-1</sup> with a viscosity of 8.7 Pa.s at 25°C. The second suspending fluid used was a polypropylene glycol (also called dihydroxy terminated polypropylene) sold as Arcol<sup>TM</sup> PPG-3025 polymer, with a nominal molecular weight ( $M_n$ ) of 3000 g/mol, a polydispersity index of 1.1 and a density of 1.01 g/cm<sup>3</sup>. The polypropylene glycol also had a Newtonian behavior with a steady shear viscosity of

0.61 Pa.s at 25°C. The third suspending fluid used was a polysiloxane (silicone oil) showing a Newtonian behavior with a steady shear viscosity of 0.047 Pa.s at 25°C. This silicone oil was retained in order to test a suspending medium having a really low viscosity and no hydroxyl functional groups.

The powder, stored in hexane, was first filtered and then placed in a vacuum oven at 60°C overnight to ensure complete solvent removal. The dried material was sieved with a 600µm diameter sieve. The required amount of sieved powder was then mixed in 100 mL of the suspending liquid using a Brinkman high shear rate homogenizer. An intermittent mixing cycle of 30 min was used to obtain a first reduction in the size of the particles aggregates. This initial mixing was followed by a three minutes ultrasonic processor treatment using a 1.25 cm probe (SONICS) with pulse amplitude of 50% (360W). This procedure favored an optimum homogenization of the suspensions that were then placed in a vacuum oven at 60°C between 2 and 8 h in order to remove the air entrapped in the samples.

#### 3.2.3.2 Surface tension

As previously mentioned, the interactions between the suspending fluid and the particles can play a major role on the rheological behavior of suspensions. On a macroscopic scale, these interactions govern the wettability of a surface by a particular fluid, which itself can be quantified by the work of adhesion. The wettability of a solid by a liquid is often characterized by the contact angle that the liquid makes on the solid

(Neumann and Good 1979; Murr 1974). The contact angle,  $\theta$ , is obtained from a balance of interfacial tensions (Figure 3.4) and is determined experimentally by the Kaelble (1974) method. The interfacial tensions are defined from the Young (1805) equation as:

$$\begin{aligned}\gamma_{sv} &= \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta \\ \text{or} & \\ \gamma_{sl} &= \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cos \theta\end{aligned}\tag{1}$$

where  $\gamma_{sv}$ ,  $\gamma_{sl}$  and  $\gamma_{lv}$  are the surface tensions between the solid and the vapor, between the solid and liquid and between the liquid and the vapor phase, respectively. Two related thermodynamic quantities are defined using the previous parameters (Sacher 1978):

Work of adhesion:

$$W_a = \gamma_{lv} (1 + \cos \theta)\tag{2}$$

Spreading coefficient:

$$S = \gamma_{lv} (\cos \theta - 1)\tag{3}$$

where  $\gamma_{lv}$  is surface energy between the liquid and the vapor phase and  $\theta$  is the contact angle measured as indicated in Figure 4 (Sacher 1978). It should be possible to correlate  $\theta$ ,  $W_a$  and  $S$  to the rheological behavior of coating colloidal suspensions.

The contact angle of a fluid drop on various material surfaces was measured using a goniometer (Model 100-00 of Rame-Hart, Netcong, NJ, USA) at room



temperature. In lack of a better substitute, a HDPE sheet was used to mimic the polymer coating grafted on the particles. Furthermore, we also assumed that the surface properties of the uncoated particles were similar to those of an aluminum sheet and, thus, the bottom part of an aluminum cup was employed for the measurement of the contact angle. The data and calculated work of adhesion and spreading coefficient are reported in Table 3.1.

As we see in Table 3.1, all the values for the contact angle, surface tension  $\gamma_{sl}$ , work of adhesion and absolute values for the spreading coefficient determined for HTPB-HDPE are greater than for those for PPG-HDPE, which are greater than those for PSi-HDPE. The findings are similar for the interaction between the aluminum surface and the three suspending fluids. This indicates that the wettability of HTBP to HDPE and aluminum surfaces is worse than that of PPG, which is worse than that of PSi. Also the wettability of the fluids to the aluminum surface is slightly better than to the HDPE surface. It is interesting to note the high wettability and low work of adhesion of PSi for the aluminum surface. The interpretation of these results in terms Van der Waals forces possible hydrogen bonding, and chemical affinity is a very difficult task and outside the scope of this work.

### 3.2.3.3 Rheological Measurements

Most rheological measurements were conducted using a controlled-strain rheometer (Rheometric Scientific ARES), but some tests have been made on a stress-

controlled rheometer (Bohlin CVO) in order to observe a reproducibility of the results using different machines. Strain sweeps, frequency sweeps and steady shear measurements using a Couette geometry (inner diameter: 32 mm, outer diameter: 34.4 mm and length: 33.35 mm) with a gap of 1.20 mm. In concentrated suspensions, the interactions between the particles are responsible for thixotropic or time-dependent behaviour. Hence, to erase the effects of previously imposed deformation and obtained a well-defined initial structure the following preconditioning treatment was applied to all samples. It consisted of applying a constant shear rate of  $300 \text{ s}^{-1}$  during 60 s, followed by a rest time of 500 s. The rheological measurements that we report were found to be reproducible within  $\pm 10\%$  when conducted using two different rheometers, and within  $\pm 5\%$  when the same apparatus was used.

### 3.2.4 Results and discussion

#### 3.2.4.1 Steady Shear Flow experiments

Steady shear flow experiments have been performed on suspensions with three different loading contents,  $\phi$ , (2.1, 6.25, and 10.0 vol %) at  $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ . The results for PPG, HTPB and PSi are plotted in Figures 3.5, 3.6, and 3.7, respectively in terms of the relative viscosity,  $\eta_r$ :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_m} \quad (4)$$

where  $\eta_m$  is the viscosity of the suspending fluid, given in Table 3.2 for the temperatures of interest. All the suspending fluids were found to be Newtonian. The straight and dash lines in Figures 3.5 to 3.7 represent data obtained from low shear to high rate and from high shear rate to low rate, respectively. For each applied shear rate, a time interval of 100 s was considered before recording the shear viscosity.

For ideal suspensions of hard spheres in a Newtonian fluid,  $\eta_r$  is expected to be independent of the shear rate (Channel and Zukoski 1997). The results presented in Figures 3.5 to 3.7 rather show a more complex situation. As depicted in Figure 3.5, the steady shear viscosity of HTPB/uncoated powder suspensions follows a Newtonian behavior within the range of concentration of interest. This behavior can be explained in this case by the dominance of the hydrodynamic forces, as previously reported by Teipel and Förter-Barth (2001). The situation resembles that of a stable suspension where the interparticle forces are repulsive; yielding a high low shear viscosity that extends to high shear rate regime (Russel 1980). These HTPB suspensions exhibit deflocculated properties, which are generally Newtonian up to high shear rates where particles clustering could lead to shear thickening (Landry 1996). Shear thickening was not observed in this work.

In contrast, the HTPB/coated powder suspensions show two distinct behaviors depending on the solids content. When the concentration of ultrafine aluminum powder is less than 6.25 vol%, the hydrodynamic forces dominate and the suspensions are Newtonian. On the other hand, for more concentrated suspensions the interparticle forces become significant and a shear-thinning behavior is found at low shear rates. At

higher values of  $\phi$ , for the smallest interparticle distances, the thixotropic behavior could not be erased by the preconditioning and two distinct viscosity curves are observed. For experiments carried out from low to high rate (straight lines) a Newtonian plateau can be detected at low shear rate as reported by Le Meins et al. (2002) and Klein et al. (1995). The following shear-thinning behavior is related to the breakage of aggregates (Miller and Lee 1991; Potanin and Uriev 1991) and the high shear rate plateau is indicative of a deflocculated structure. However, the high shear rate viscosity is much larger than predicted by the Maron-Pierce(1956) equation using a maximum packing volume fraction of 0.68. When the shear rate is successively increased (dash lines) the structure is initially destroyed under large hydrodynamic forces, but the structure is eventually rebuilt as the hydrodynamic forces become weak at very low shear rate compared to the interparticle forces. The increasing viscosity at very low shear rate is indicative of a yield stress behavior depicted by a flocculated suspension (Landry 1996).

The relative viscosity of PPG suspensions is reported in Figure 3.6. For this fluid, the behavior is shear-thinning even for the uncoated particles. The particle-particle interactions are stronger than for the HTPB suspensions and at low shear rates the PPG suspensions exhibit larger viscosity values than the HTPB suspensions. Thixotropic effects are more visible at low solids concentrations for these suspensions probably because of the stronger particle-particle interactions and the lower viscosity of PPG (smaller hydrodynamic forces). As for the HTPB suspensions, the effect of coating the aluminum particles is clearly shown to increase the steady-shear viscosity at

low shear rate and enhance the shear-thinning behavior. The non-Newtonian properties of these suspensions can be interpreted as a result of the aggregate size on the viscosity (Potanin and Uriev 1991; Sonntag and Russel 1987). The results for the PSi suspensions are reported in Figure 3.7. The behavior of these suspensions is quite similar to that of the PPG suspensions and only small differences in the relative viscosity values are detected. Finally, we note that our results for the suspensions of uncoated particles confirm the findings of Teipel and Förter-Barth (2001) for similar suspensions made from fluids of similar viscosities.

#### 3.2.4.2 Oscillations shear flow experiments

##### 3.2.4.2.1 *Strain Sweep*

The effect of HDPE coating on the viscoelastic properties of the suspensions in HTPB and PPG is first reported for data obtained at a frequency of 6.28 rad/s. To compare the data under equivalent hydrodynamic forces, samples of HTPB/PE coated Al and PPG/PE coated Al suspensions were tested at two different temperatures for which the suspending fluids had the same viscosity. As shown in Table 3.2, the PPG viscosity at 3.0°C is equal to that of HTPB at 40.0°C ( $\eta^*_{\text{PPG}}(3.0^\circ\text{C}) = \eta^*_{\text{HTPB}}(40.0^\circ\text{C}) = 3.40 \text{ Pa.s}$ ). In this way, the differences in interactions between the HDPE coating and the suspending fluids become more apparent, as observed in Figures 3.8 and 3.9 in terms of the dynamic properties as functions of the strain amplitude for two different volume fractions. The linear domain decreases with increasing solids content (Frith et al. 1987)

and the width of the linear domain can also be related to the aggregate size (Coussot et al. 1993). A critical strain amplitude,  $\gamma_c^0$ , is defined as the strain amplitude above which no linear behavior is observed and either or both  $\eta^*$  and  $G'$  become amplitude dependent. It is interesting to note in Figure 3.8 that the linear regime is not reached even at the lowest strain amplitude.

These observations reveal important aspects of the interactions present in these suspensions, namely that the particle-particle interactions are stronger and possibly the aggregate sizes are larger in the PPG suspensions compared to the HTPB suspensions. The stronger interparticle interactions are also responsible for the much larger storage (elastic) modulus of the PPG suspensions (Figure 3.9). The aggregate size depends on the strength of particle-particle interactions and the interactions between the suspending fluid and the particles, as reported in Table 3.1 as surface properties and wettability. The complex relation between the interaction parameters and rheology is discussed below. The same trends as those shown in Figure 3.8 were also observed for measurements carried out at 25.0°C, for different viscosity values of the suspending fluids and the results are not reported here.

#### ***3.2.4.2.2 Frequency Sweep***

The effects of the coating and volume fraction have been studied systematically at 25°C±0.3°C in a frequency range from 0.0628 to 62.8 rad/s. The results presented in Figures 3.10 and 3.11 have been obtained in the linear regime, except for the most

concentrated (10 vol %) suspensions for which the experiments have been carried out at the strain amplitude of 0.001. The loss and the storage modulus data reported are then the first harmonics. For the HTPB suspensions, the trend shown in Figure 10(a) for the loss modulus as a function of frequency is quasi identical to that of the unfilled suspending fluid up to 10.0 vol% of coated powder. The behavior of the suspending fluid is Newtonian, as shown by the straight line of slope equal 1 in the figure. For the uncoated HTPB suspensions and the 2.1 vol% coated powder HTPB suspension the behavior remains essentially Newtonian. This is in line with the results for the steady-shear viscosity presented in Figure 3.5. The loss modulus for the coated solids suspensions is much larger than for the uncoated solids. However, as expected the Cox-Merz rule was found not to be valid for these suspensions. With increasing solids volume fraction, interparticle interactions become dominant mainly at low angular frequencies (Wagner and Bender 2004) and the tendency towards a plateau in  $G''$  for the 10 vol % coated solids suspension is indicative of a solid-like behavior. The results for the elastic modulus reported in Figure 3.10(b) are quite interesting. The elastic modulus is shown to increase with solids contents and the coated solids suspensions are much elastic than the uncoated solids suspensions. Although the suspended fluid was found to be inelastic ( $G' = 0$ ), all the suspensions were observed to possess some elasticity, although barely measurable in the case of the 2.1 vol % solids suspensions. For the 10 vol % coated solids suspension,  $G'$  is almost independent of frequency, close to the values of  $G''$ . This is indicative of solid-like behavior and that suspension behaves as a weak gel (Winter and Chambon, 1986). These observations are confirmed

by the study of the tangente of the loss angle  $\tan \delta$  which are independent of Frequency between 0.0628 and 0.13 rad/s (results not shown here).

The corresponding results for the PPG suspensions are presented in Figures 3.11(a) and (b) for the loss and storage modulus, respectively. The results are somewhat similar to those reported in Figure 3.10 for the HTPB suspensions. However, the non-Newtonian behavior is visible for all the suspensions with slopes less than 1 for the  $G'$  vs.  $\omega$ . As before, we observe that the coated solids suspensions are more viscous than the uncoated suspensions and solid-like behavior is depicted by the more concentrated suspensions.

#### 3.2.4.3 Maximum Volume fraction

The flow properties of stable suspensions of flocculated structures broken down by high shear rates are completely specified by the aggregate (or floc) sizes and their spatial configurations (Russel 1980). It is well known that the viscosity of colloidal dispersions depends on the maximum volume fraction  $\phi_{\max}$ , a point where the viscosity diverges as described by the Krieger-Dougherty (1959) or Quemada (1977) equation, which describes quite well the relative viscosity of suspensions containing hard spheres in a Newtonian medium. The Krieger and Dougherty equation is:

$$\eta_r = \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right)^{-2.5\phi_{\max}} \quad (5)$$



The application range of the Krieger-Dougherty relation depends on the shape, size and spatial distribution of particles (Teipel and Förter-Barth 2001; Le Meins et al. 2002). For monodisperse spherical particle suspensions, we can evaluate this range of applicability between 0 and 68 vol%. Using a value of 0.68 for  $\phi_{\max}$ , we found that the Krieger-Dougherty relation did not describe well our data for the steady-shear and the complex viscosity. The lack of fit is attributed to particle interactions and floc formation. This concurs with the study of Le Meins et al. (2002) who observed considerably larger values of the viscosity than predicted by the Krieger-Dougherty equation for particles size near 180nm. Our results clearly demonstrate a potential relationship between the rheological properties of the suspensions and the wettability of the solid surface to the various suspending fluids. Our initial hypothesis was that the maximum packing volume fraction is correlated with the wettability or surface parameters reported in Table 3.1. In order to verify this we have determined  $\phi_{\max}$  for all the suspensions using the simpler Maron and Pierce (1956) equation written in the following form:

$$\sqrt{\frac{1}{\eta_r}} = 1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \quad (6)$$

The steady-shear viscosity data were used to determine the values of  $\phi_{\max}$  for three different stress values, 5, 50 and 150 Pa. and the results for 150 Pa are shown in Figure 3.12. Linear regressions with intercept equal to 1 have been used to estimate the best  $\phi_{\max}$ . The maximum packing volume fraction for all the suspensions is plotted in

Figure 3.13 as a function of the shear stress (error bars based on the linear regression for determination of  $\phi_{\max}$  by Maron Pierce equation) repeatability of the contact angle measurements are also shown). The main observations of this figure are the following. The maximum packing volume fraction is in all cases much smaller than expected values for monodisperse hard spheres ( $\phi_{\max}$  ranging from 0.68 to 0.72). Hence, the aggregates are not totally destroyed at high shear rate although the viscosity tends to reach a plateau. Except for the uncoated solids in HTPB,  $\phi_{\max}$  increases significantly with the shear stress. The maximum packing volume fraction for the suspensions of coated particles is considerably smaller than for the uncoated powder. Clearly the low values of the maximum packing volume fraction suggest that these suspensions are strongly flocculated and the hydrodynamic forces are not sufficient to break the aggregates.

In considering the interactions between the suspending fluid and the coated or uncoated powder surface, the wettability, which is related to the Van der Waals interaction (Zheng et al. 2000), could play a major role in the formation of clusters or aggregates. Comparing the data of Table 3.1 with the results of Figure 3.13 we can see that the maximum packing volume fraction  $\phi_{\max}$  correlates fairly well with wettability, especially in the case of the uncoated powder. The larger  $\phi_{\max}$  (0.44 at 150 Pa) was obtained for the suspensions of uncoated powder in PSi, fluid that showed the greater wettability (smaller contact angle or smaller work of adhesion). Except for the lowest stress data,  $\phi_{\max}$  is shown to decrease with decreasing wettability of the fluid to the

aluminum surface. In the case of the coated powder, for which the wettability of the fluids to the HDPE surface is lower, the  $\phi_{\max}$  values are considerably smaller than for the uncoated powder. However, the relative order for the coated powder suspensions in the three different suspending fluids (as well as the low stress data for the uncoated powder suspensions) is not respected. The larger  $\phi_{\max}$  are obtained for HTPB and PPG, which are low wetting fluids compared to PSi. Obviously, for low wetting fluids, the situation is more complex and the rheological properties could be largely controlled by particle-particle interactions, especially in colloidal suspensions. More work using better wetting fluids and suspensions made with different diameter powder is required to elucidate between effects of wetting and particle-particle interactions.

### 3.2.5 Conclusion

In this work, we have investigated the rheology of suspensions containing nanoscale aluminum powder, coated with HDPE and uncoated, in three different suspending fluids, HTPB, PPG and Polysiloxane. The central goal of this study was to determine and explain the effect of coating on the rheology. Experiments were performed under oscillatory as well as under steady shear flow. The results for both types of flow conditions suggest that a flocculation mechanism occurs in these suspensions. In all cases, the rheological properties are controlled by aggregates responsible for large viscosity as well as the large elastic modulus and shear-thinning effects. Thixotropic

effects were also observed in the viscosity curves, resulting from the break down of aggregates under large shear rate and structure build-up at very small shear rate.

Strain sweep experiments confirm the strong dependence of the complex viscosity and storage modulus on strain amplitude for the suspensions with high solids content. Although the suspending fluids were inelastic all the suspensions were found to be elastic with a measurable storage modulus. The values for the suspensions in the PPG suspending fluid are considerably larger than those in the HTPB fluid. Also the suspensions with HDPE coating were found to be much more viscous and elastic than the suspensions of uncoated powder. For high solids content, the dynamic moduli,  $G'$  and  $G''$  are almost equal and approximately independent of frequency. Aggregates and particle-particle interactions are assumed to be responsible for the viscoelastic behavior observed with these suspensions. The anticipated size of the aggregates seems to be correlated with the wetting properties of the suspended fluids, since the maximum packing volume fraction was found to be larger for the uncoated powder with better wetting properties compared to the uncoated powder. For low wetting fluids, however, particle-particle interactions play a significant role and the rheological behavior is quite complex. This work should be completed by in-situ characterization of the suspension morphology using a special device such as transparent Couette geometry with X-ray diffraction. Finally, a better method for measuring or estimating the wetting properties of the uncoated aluminum particles should be developed.

### ***Acknowledgments***

The authors are grateful to the DRDC Agency for financially supporting this work. We also convey our thanks to the technical staff of DRDC-Valcartier who helped with the particle size characterization.

Table 3.1 : Contact angle and adhesion parameters between HDPE, aluminum (Al) and suspending fluids.

	$\theta$ (degrees)	$\gamma_{lv}$ (mN/m)	$\gamma_{sv}^*$ (mN/m)	$\gamma_{sl}$ (mN/m)	$W_a$ (mN/m)	$S$ (mN/m)
HTPB-HDPE	39.2±2.5	48.6-52.6	35.7-36.8	26.0±0.2	60.8±2.5	-40.3±2.0
PPG- HDPE	25.7±1.5	32.1-32.5	35.7-36.8	16.1±0.2	52.5±0.5	-12.1±0.1
PSi- HDPE	9.2±1.0	20.0-21.8	35.7-36.8	16.8±0.3	39.0±0.5	-1.0±0.05
HTPB-Al	36.3±1.0	48.6-52.6	45.0-50.0	32.4±1.5	65.7±2.5	-35.4±2.0
PPG-Al	30.8±1.2	32.1-32.5	45.0-50.0	32.2±1.5	47.6±0.5	-17.0±0.3
PSi-Al	4.5±0.2	20.0-21.8	45.0-50.0	27.7±1.5	19.8±0.5	-0.21±0.03

- $\gamma_{sv}$  is the surface energy of the solid, obtained from Bandrup et al. (1999).

Table 3.2: Viscosity of the suspending fluids.

	$T=3.0^\circ\text{C}$	$T=25.0^\circ\text{C}$	$T=40.0^\circ\text{C}$
$\eta_m$ (HTPB)	-	8.70 Pa.s	3.40 Pa.s
$\eta_m$ (PPG)	3.40 Pa.s	0.610 Pa.s	-
$\eta_m$ (PSi)	-	0.047 Pa.s	-

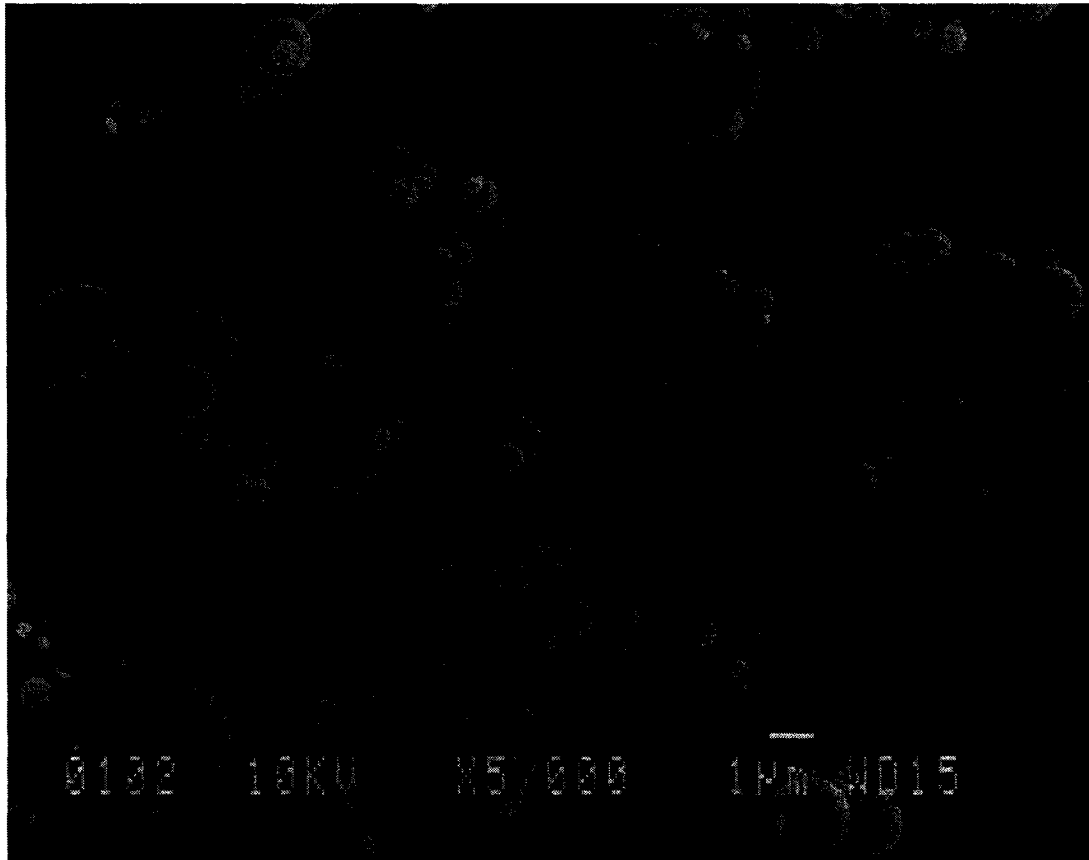


Figure3-1: Scanning electron micrograph of uncoated aluminum particles.

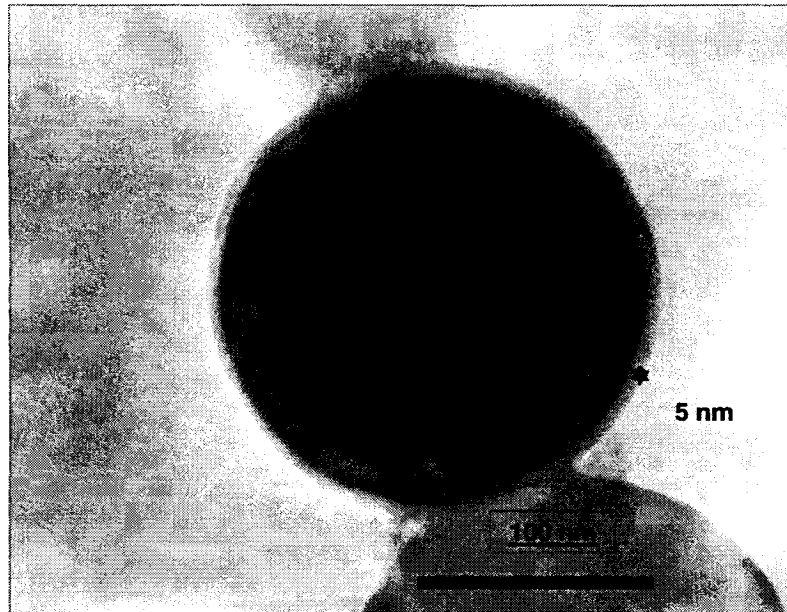
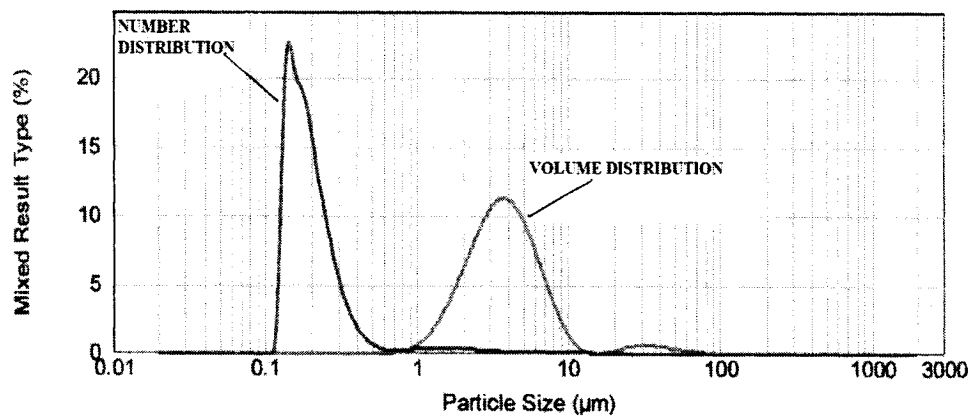
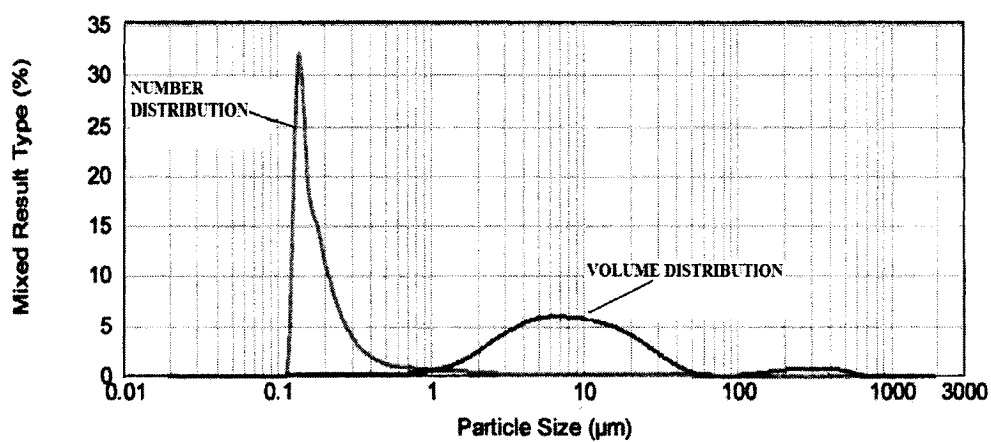


Figure 3-2: Transmission electron micrograph of coated aluminum particles.



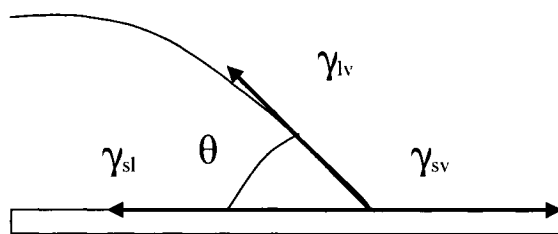


(a)

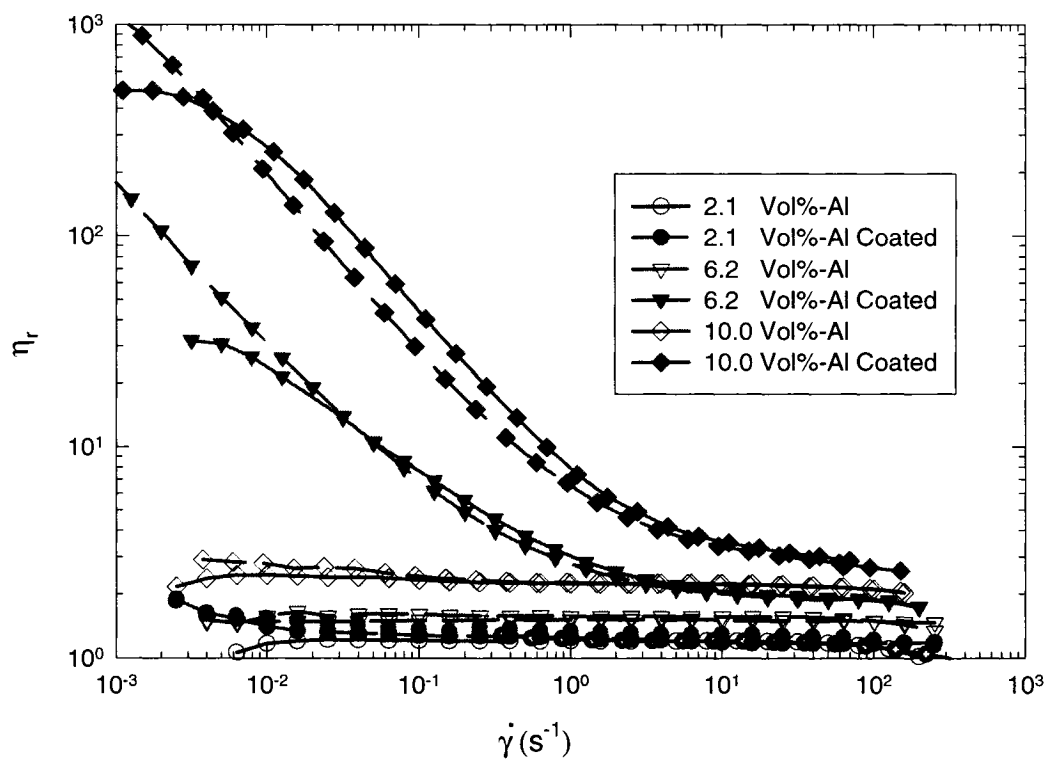


(b)

Figure 3-3: Number and volume based particle size distributions for the aluminum powder after ultrasonic treatment; (a) uncoated particles, (b) coated particles.



**Figure 3-4: Determination of the surface tension from contact angle.**



**Figure 3-5: Relative steady shear viscosity of HTPB/Al suspensions as functions of increasing shear rate (continue lines) and of decreasing shear rate (dash lines).**

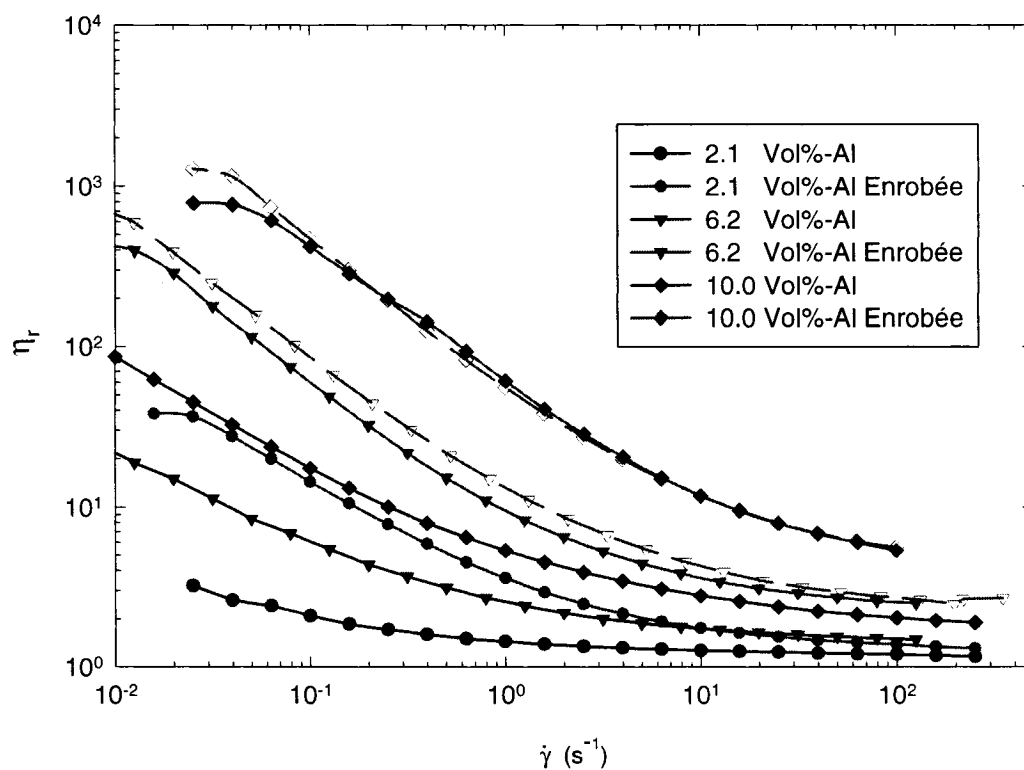


Figure 3-6 Relative steady shear viscosity of PPG/Al suspensions as functions of increasing shear rate (continue lines) and of decreasing shear rate (dash lines).

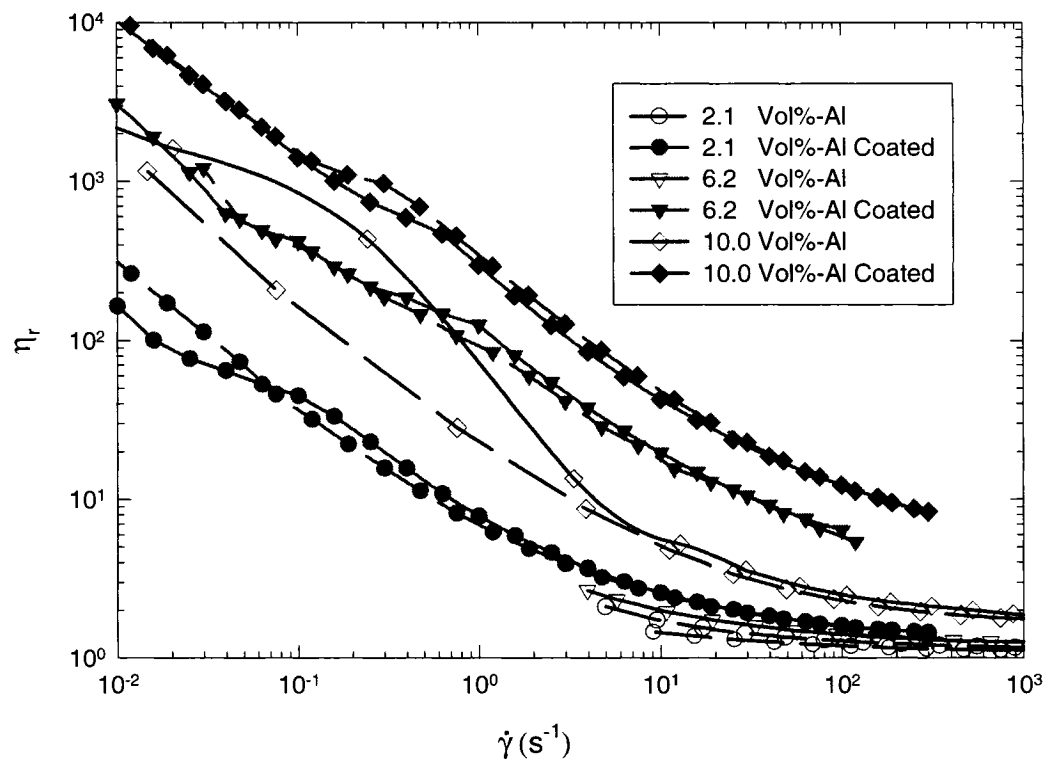


Figure 3-7: Relative steady shear viscosity of PSi/Al suspensions as functions of increasing shear (continue lines) and of decreasing shear rate (dash lines).

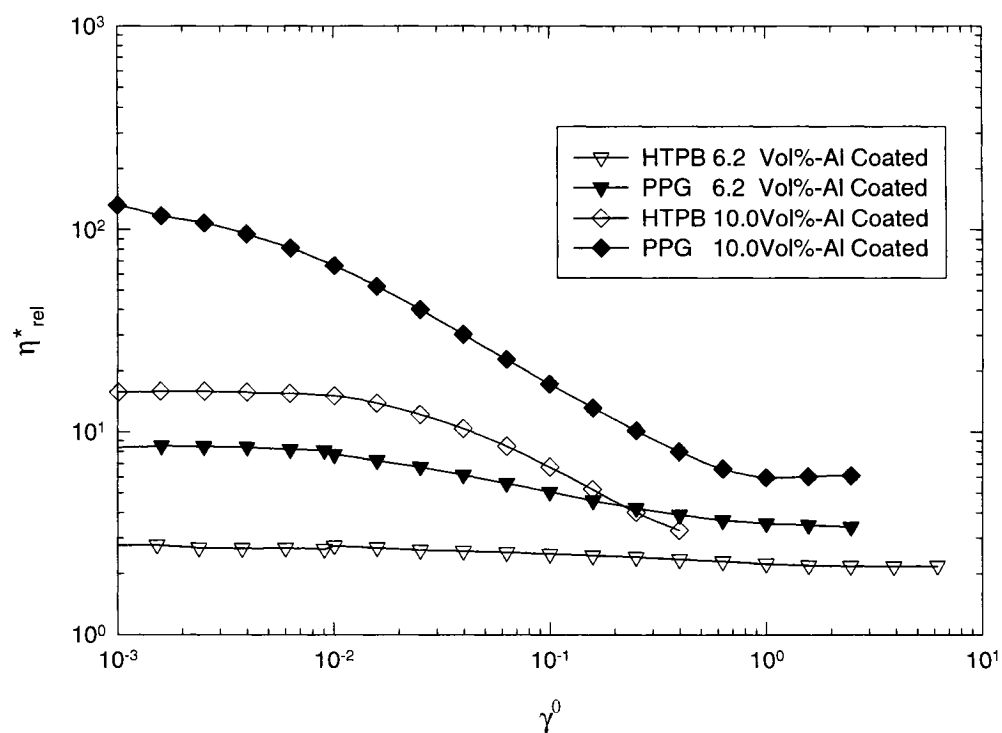


Figure 3-8: Strain dependence of the relative complex viscosity for HTPB and PPG suspensions at 1Hz and  $\eta^*_{PPG}(40^\circ\text{C}) = \eta^*_{HTPB}(3.0^\circ\text{C}) = 3.40 \text{ Pa.s.}$

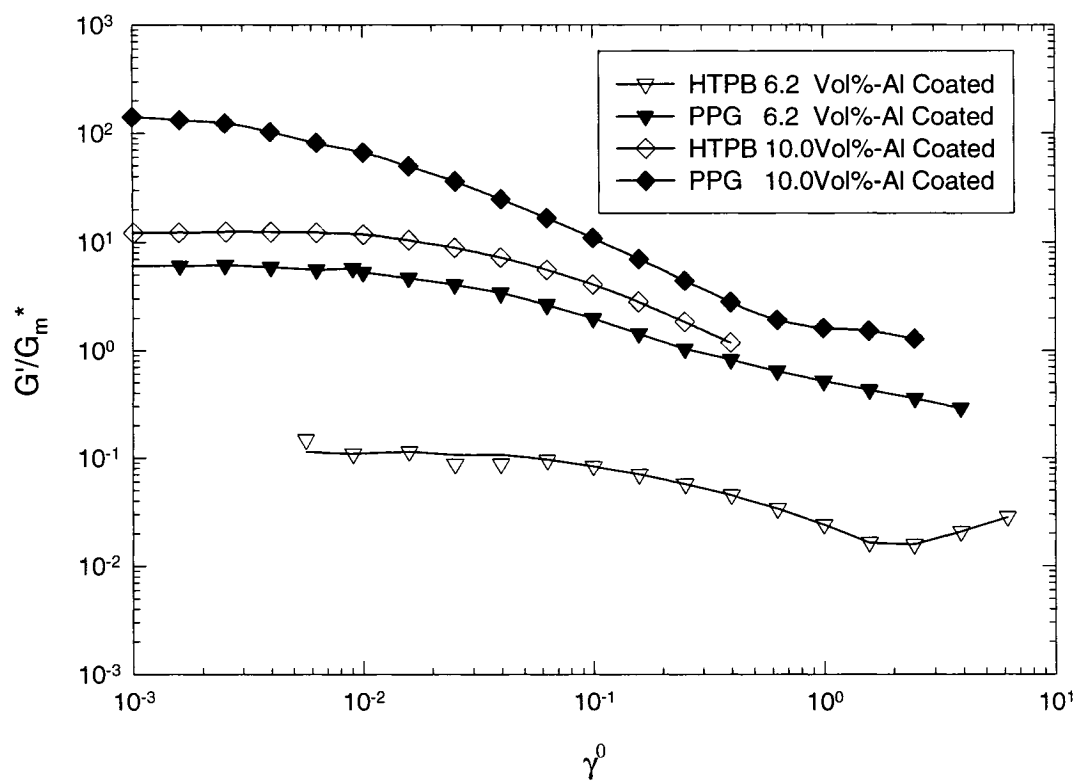


Figure 3-9: Strain dependence of the relative storage modulus for HTPB and PPG suspensions at 1Hz,  $\eta_{PPG}^*(3.0^\circ\text{C}) = \eta_{HTPB}^*(40.0^\circ\text{C}) = 3.40 \text{ Pa.s}$ .  $G_m^*$  is the complex modulus

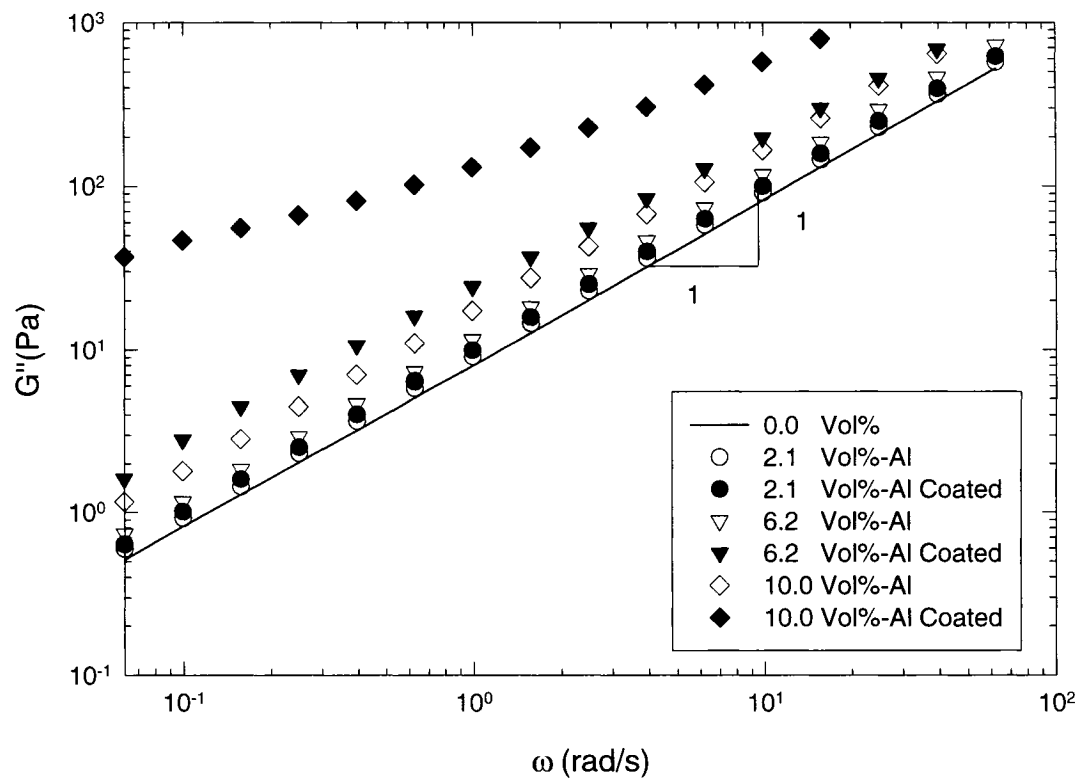
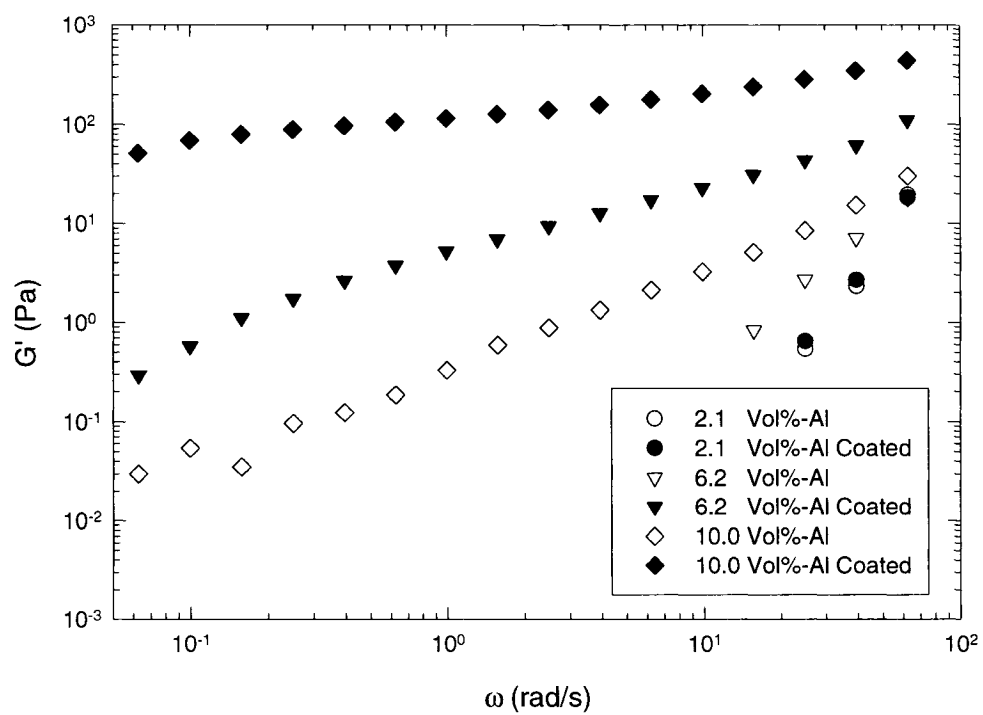


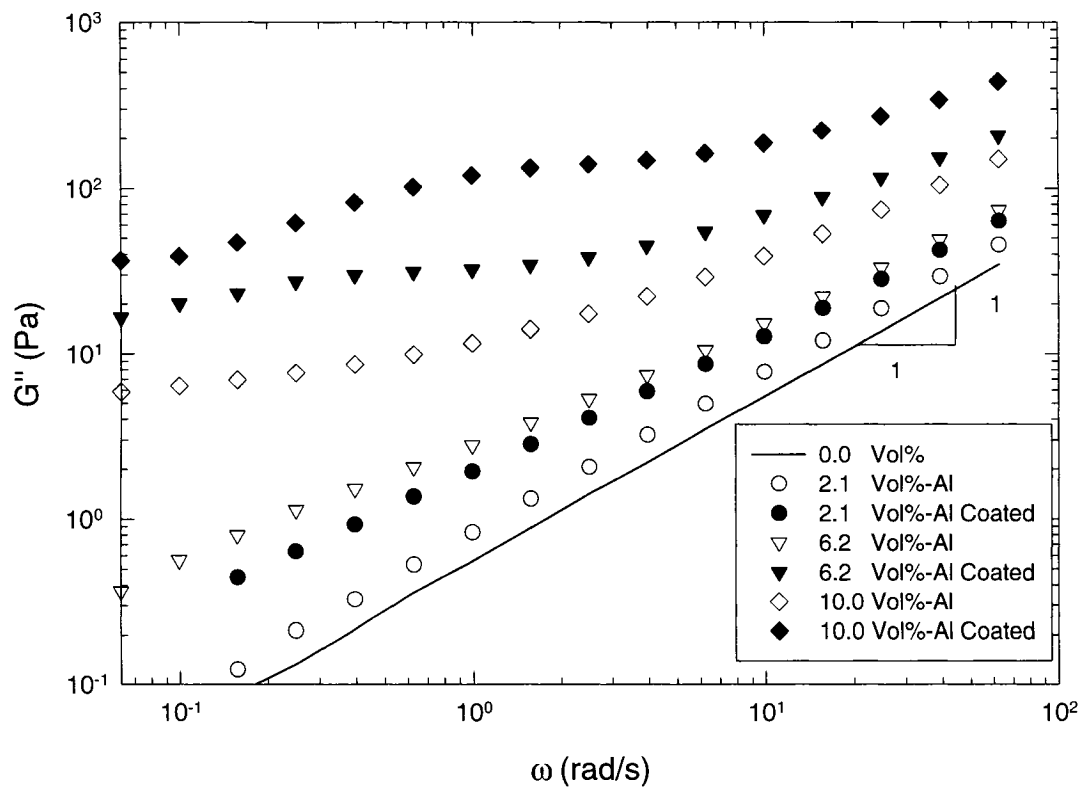
Figure 3-10: Dynamic moduli as functions of frequency for coated (filled symbols) and uncoated (empty symbols) HTPB/Al suspensions

a) loss modulus b) storage modulus



(b)

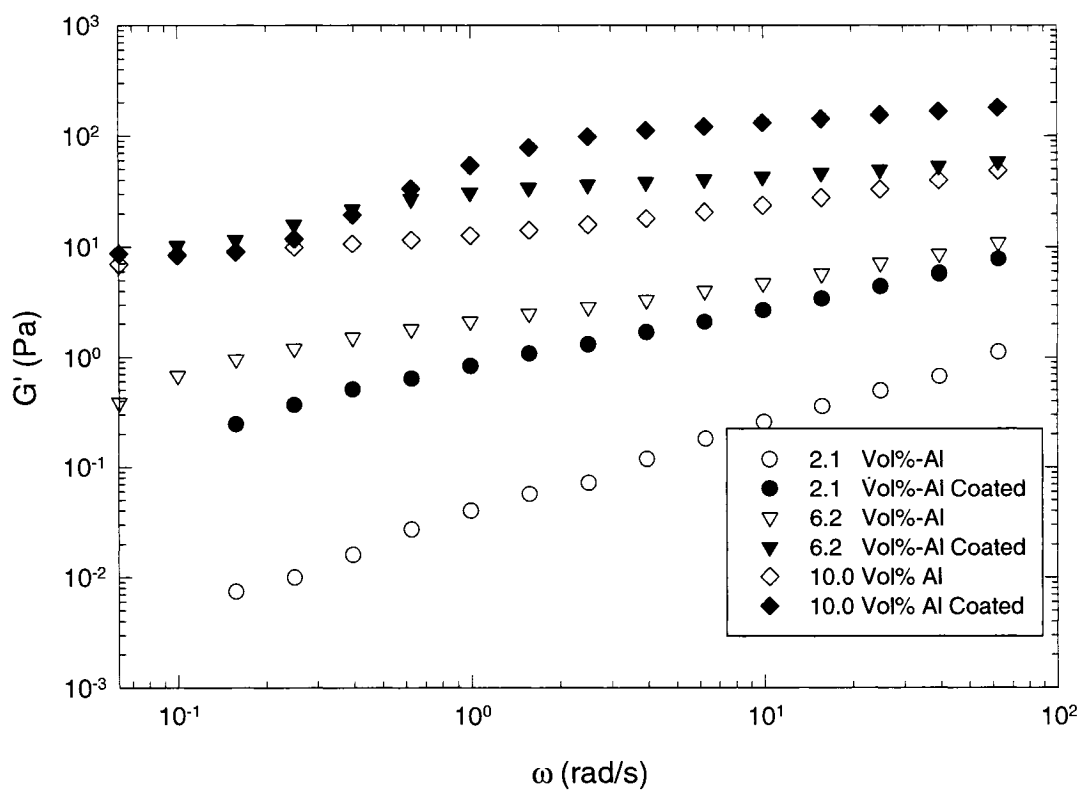




(a)

Figure 3-11: Dynamic moduli as functions of frequency for coated (filled symbols) and uncoated (empty symbols) PPG/Al suspensions

a) loss Modulus b) storage modulus



(b)

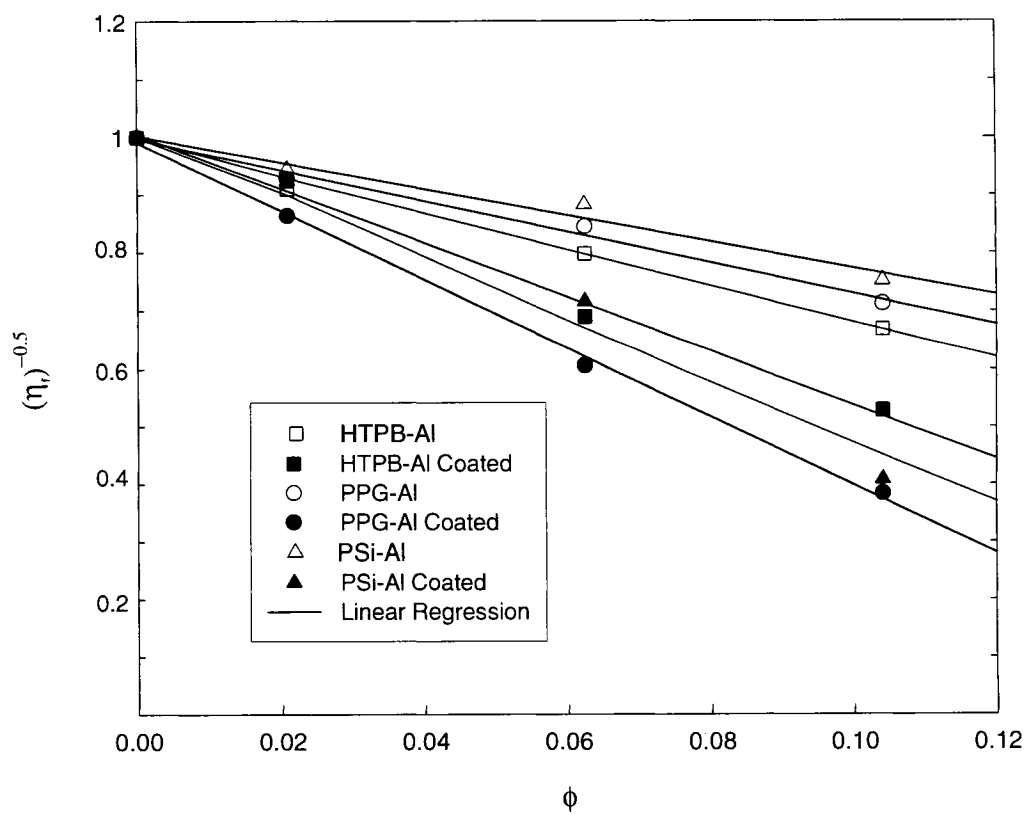


Figure 3-12: Determination of the maximum packing fraction using the Maron-Pierce equation using the relative steady-shear viscosity at a shear stress equal to 150Pa.

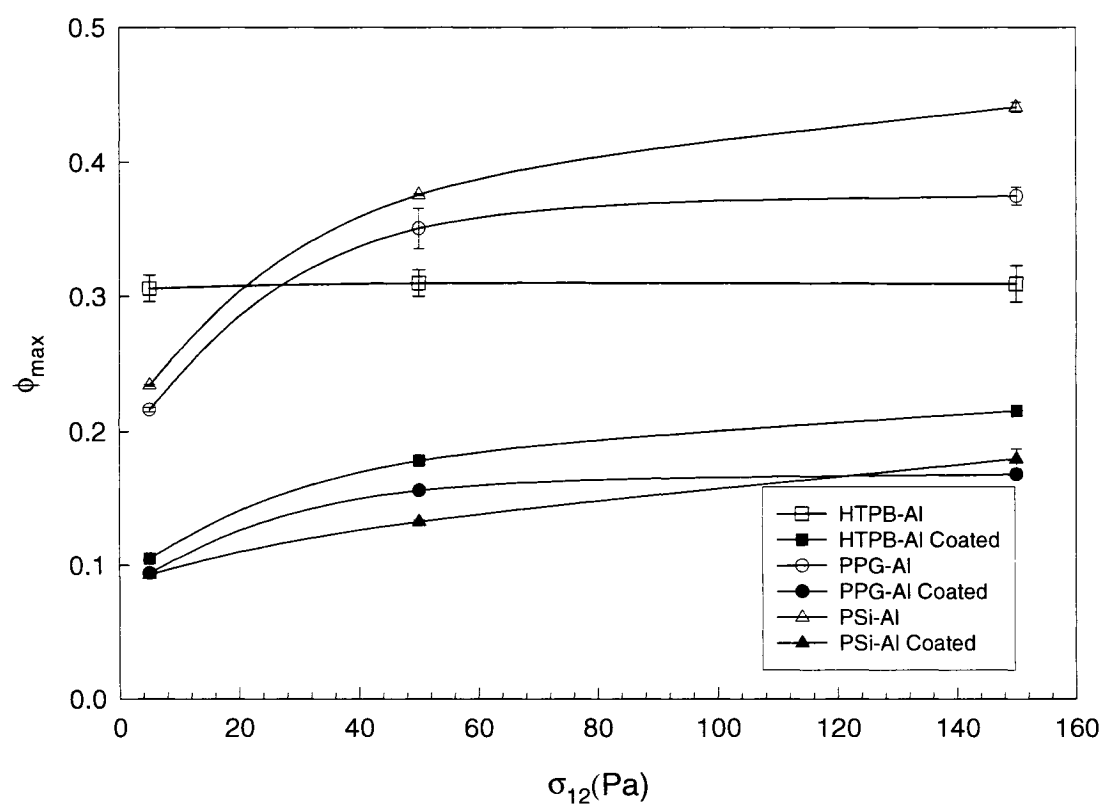


Figure 3-13: Maximum packing fraction for HTPB ( $\square$ ), PPG ( $\circ$ ) and PSi ( $\triangle$ ). Coated suspensions (filled symbols), uncoated suspensions (empty symbols).

## Chapitre 4 DISCUSSION GÉNÉRALE

L'article présenté précédemment, montre essentiellement que l'enrobage de suspensions d'aluminium nanométriques induit des interactions entre les particules et les matrices qui peuvent être relié à la formation d'agrégats dont la taille est une importante composante dans le comportement rhéologique des suspensions. Cependant, dans certains cas {Yziquel F & Carreau 1999 }{Potanin, Uriev, et al. 1991 }{Potanin & Russel W.B 1996 }, les données rhéologiques peuvent être directement reliées à la forme et aux caractéristiques mécaniques de ces agrégats par le biais de leur propriétés, dites, fractales.

### 4.1 Processus d'agrégation

Dans l'optique de modéliser la viscosité en cisaillement continu, il existe des modèles qui se basent sur le concept fractal de l'agrégation dans le flux en cisaillement avec la modélisation d'un réseau transitoire, originellement développé pour les polymères dynamiques {de Rooij, Potanin A.A, et al. 1993 }.

Le modèle d'agrégation étudié par Potanin et al. est basé sur les interactions entre particules, représentées par le potentiel d'interactions qui relie les attractions de Van der Waals, les répulsions stériques et électrostatiques. En effet, la théorie DLVO {Derjaguin and Landau (1941) Vewey et Overbeek (1948)}, statue que l'énergie potentielle totale d'interactions est simplement la somme des attractions de Van der Waals et de la double couche répulsive. (Comme mentionné en introduction).

Ce modèle permet de calculer certains paramètres très intéressants à travers le concept fractal, notamment, les rayons hydrodynamiques et de giration des agrégats et permet d'approcher la capacité de l'agrégat à résister ou à céder à une contrainte extérieure. À l'aide de ces paramètres, et en tenant compte des interactions non hydrodynamiques, le modèle permet une modélisation du comportement non newtonien de la viscosité continue des agrégats en suspension.

Différents types d'agrégaions ont été étudiés comme les agrégations dues aux mouvements Browniens ou celles induites par cisaillement. Le modèle appliqué par Potanin et de Rooij (1993) prend en compte deux composantes du tenseur des contraintes, une reliée aux interactions hydrodynamiques des agrégats déjà considérés dans un premier modèle {Potanin & Uriev 1991}{Russel 1987}; alors que la deuxième composante provient directement du contact entre les agrégats et n'était pas traité dans le modèle précédent de Russel.

Cependant, même si ces théories diffèrent dans le détail, elles sont toutes basées sur l'hypothèse que la structure formée peut transmettre une contrainte élastique par la chaîne de particules qui constituent le corps de la structure {R. de Rooij 1993 }.

Ces chaînes peuvent donc être connectées entre elles pour former un réseau dont le comportement est proche de celui d'un gel {Walstra, van Vliet, et al. 1990}; {Shih, Kisailus, et al. 1996 }.

Nous avons calculé, pour nos suspensions, les paramètres fondamentaux qui caractérisent les structures fractales, soit, sa dimension fractale et sa longueur chimique.

**Tableau 4-1 : Paramètres du concept fractal**

<b>Matrices</b>	<b>PPG</b>		<b>HTPB</b>	
<i>Paramètres</i>	<b>enrobée</b>	<b>Non enrobée</b>	<b>enrobée</b>	<b>Non enrobée</b>
<i>m</i>	4,50	4,14	3,70	1,28
<i>df</i>	2,03	1,96	1,85	0,43
<i>dchem</i>	1,35	1,30	1,23	0,28
<i>t</i>	3,37	1,71	2,14	1,74

Nous avons calculé les paramètres reliés à l'étude fractale des agrégats par la méthode développée par Buscall et al. en 1988 qui ont trouvé une relation entre, le module élastique  $G'$  et la fraction volumique  $\phi$ , telle que  $G' = \phi^m$ . Avec  $m$ , l'exposant de la loi de puissance, caractéristique du chemin emprunté par les particules pour former les agrégats. Il apparaît pour nos suspensions de poudre d'aluminium dans le HTPB que ce paramètre n'est pas en accord avec la description de Buscall et al.

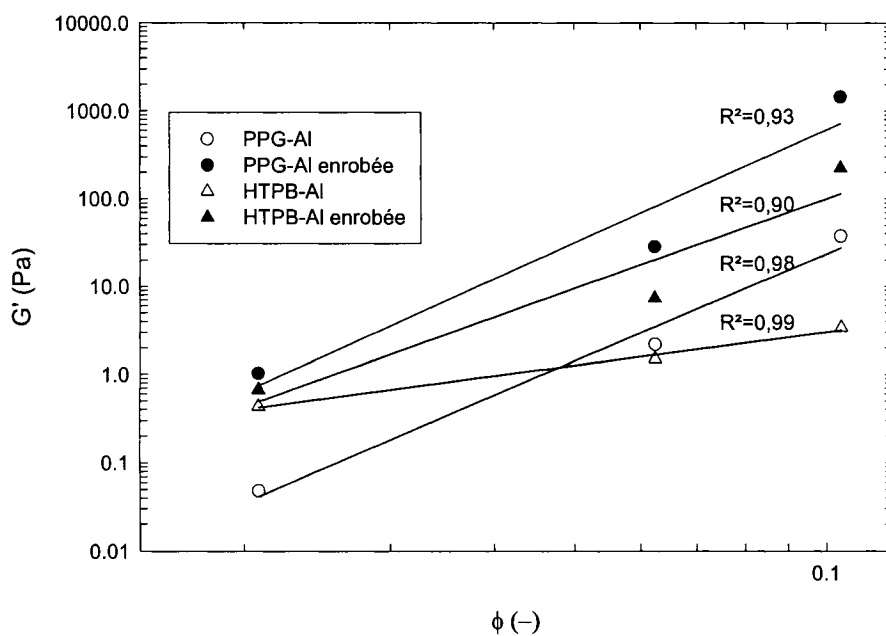


Figure 4-1: Module élastique en fonction de la fraction volumique

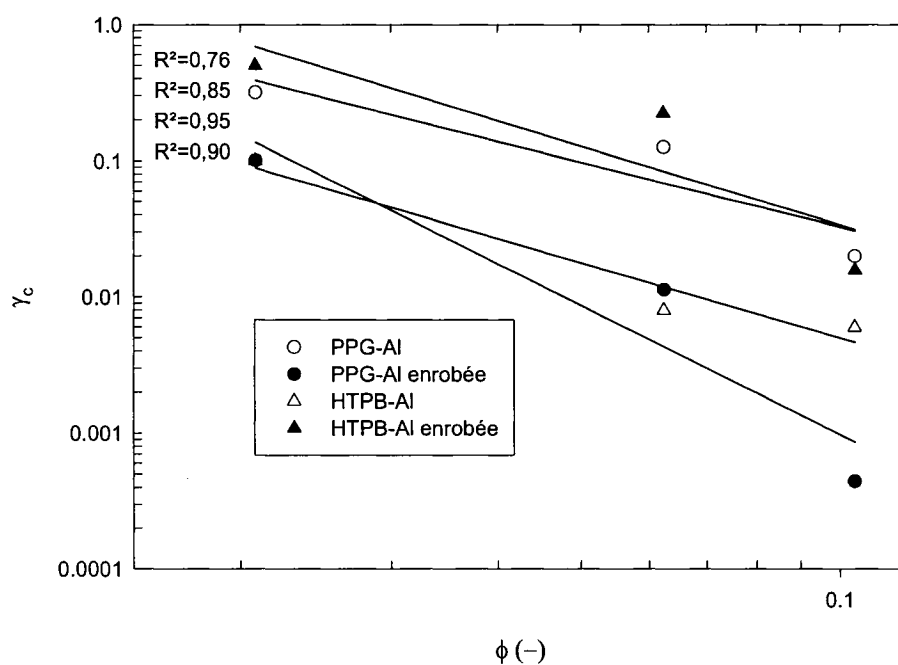


Figure 4-2 : Déformation critique en fonction de la fraction volumique



De plus, au regard des mesures du module linéaire élastique (figure 3-10(b) et 3-11 (b) de l'article), rien n'indique la présence d'un réseau pouvant entraîner le comportement d'un gel, si ce n'est dans le cas de suspensions dont la fraction volumique est élevée, typiquement 10,0 Vol%. Cependant, ce même paramètre est calculé pour les suspensions dans le PPG et ces valeurs de  $m=4.0\pm0.5$  sont en accord avec la théorie (Buscall, Brown and Ball, Khan et Zoller). De plus, les dimensions fractales ainsi que les longueurs chimiques pour ce type de suspensions sont en accord avec les études précédentes. La comparaison du module élastique et du module de perte est un exercice très révélateur pour savoir si une suspension se comporte comme un gel ou non. Par conséquent, étudiant les courbes  $G'$  en fonction de la fréquence angulaire, on observe que pour des volumes telles que 6,2 ou 10,0 Vol% et des fréquences comprises entre 2,0 et 62,8 rad/s; le comportement de  $G'$  est quasi-indépendant de la fréquence. Ce qui pourrait nous faire penser à un réseau dense proche de celui d'un gel {Yziquel 1999}. En effet, avec l'augmentation de la fraction volumique et des forces d'attractions, beaucoup de suspensions colloïdales montre un comportement de gel {Rueb & Zukoski 1998}. Cependant, en comparant les courbes  $G'$  et  $G''$ , on s'aperçoit qu'à haute fréquence, le module de perte est supérieur au module élastique ce qui n'est pas caractéristique d'un gel.

Toutefois, dans le cas du PPG, les valeurs de l'exposant pour la loi de puissance de  $G'$  en fonction du pourcentage volumique sont assez élevées pour penser à un caractère percolatif du réseau formé {Sigmund & Yang 2002}. En effet, l'idée de la percolation est qu'il existe une mince transition à partir de laquelle, la connectivité à longues

distances du système disparaît ou apparaît. Cette transition se produit quand la densité de ce système atteint une valeur critique qui est connu sous le nom de seuil de percolation {Sigmund & Yang 2002}. Lorsque cette valeur seuil est atteinte, la suspension présente des caractéristiques similaires à celle d'un gel {Channel & Zukoski 1997}. Par conséquent, à la vue des résultats calculés pour la suspension enrobée dans le PPG, on ne peut être catégorique quand à la physionomie des agrégats et il faut tenir compte de l'évolution de leur structure avec la fréquence angulaire. Pour être tout à fait juste, il faut se demander si la fraction volumique maximale,  $\phi_m$  ne correspond pas au seuil de percolation dans le cas des suspensions dans le polypropylène glycol.

#### 4.2 Effet du taux d'enrobage

Au cours du projet, nous avons enrobés les poudres d'aluminium avec deux taux de greffage (pourcentage massique de polyéthylène, autour de la particules d'aluminium) : 25% p/p et 10 %p/p que nous avons déterminé par thermogravimétrie.

Nous avons donc pu observer l'effet du taux de greffage sur la viscosité en continu de nos suspensions. Grâce à ses essais, nous avons été en mesure de calculer la fraction volumique maximale afin de visualiser les effets du taux d'enrobage sur ce paramètre.

Nous avons résumé nos résultats dans le tableau 4-2.

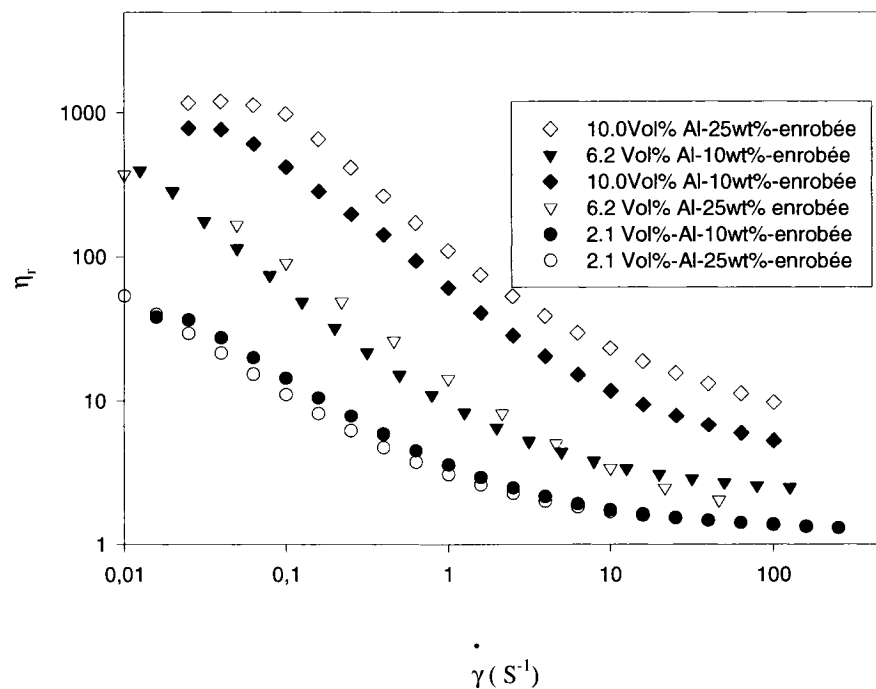
**Tableau 4-2: Effet du taux de greffage sur le calcul de la fraction volumique maximum.**

<b>Taux de greffage</b>	<b>Matrice</b>	<b><math>\phi_m</math> à 5.0Pa</b>	<b><math>\phi_m</math> à 50Pa</b>	<b><math>\phi_m</math> à 150Pa</b>
<i>25p/p%</i>	<i>HTPB</i>	<i>0,106</i>	<i>0,182</i>	<i>0,217</i>
<i>10p/p%</i>	<i>HTPB</i>	<i>0,106</i>	<i>0,175</i>	<i>0,233</i>
<i>25p/p%</i>	<i>PPG</i>	<i>0,967</i>	<i>0,167</i>	<i>0,155</i>
<i>10p/p%</i>	<i>PPG</i>	<i>0,920</i>	<i>0,154</i>	<i>0,166</i>

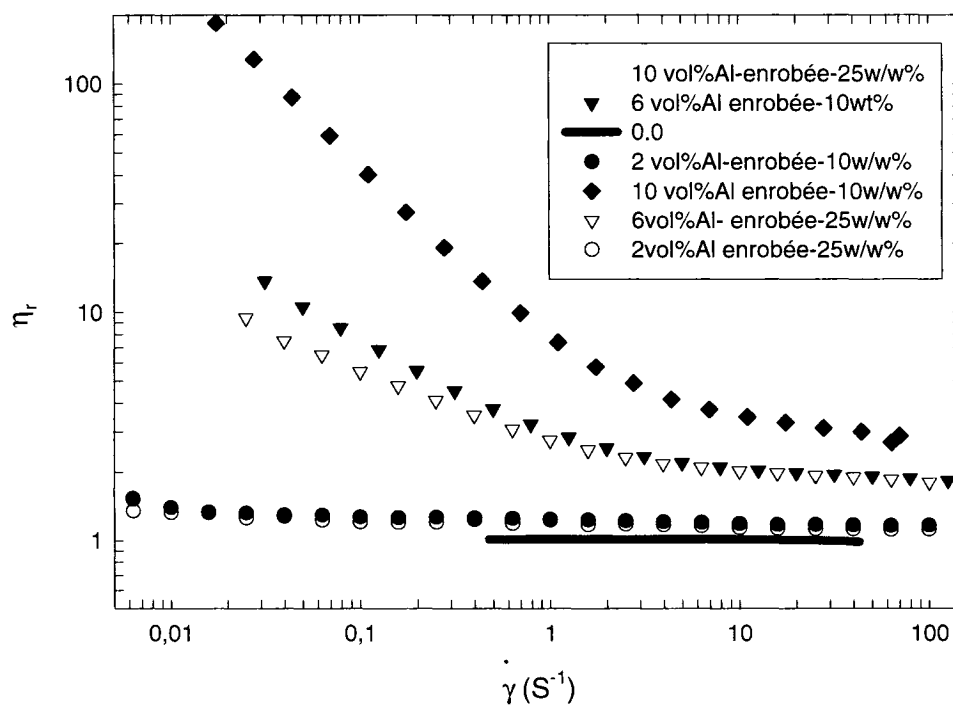
L'étude du tableau comparatif nous montre que l'effet du taux de greffage n'est pas significatif, même si pour de faibles contraintes et jusqu'à 50 Pa, on a une tendance à la diminution de la fraction volumique maximum, les valeurs restent dans un intervalle de  $\pm 5,0\%$ . À 150 Pa, les valeurs du paramètre calculé ne semble pas suivre la tendance obtenue à plus faibles contraintes, mais semble indiquer qu'une diminution du taux de greffage entraînerait des agrégats de plus petites tailles (fraction volumique maximum augment). On peut cependant remarquer que les valeurs de ce même paramètre pour les particules non enrobées sont bien plus élevées (aux alentours de 0,3 pour les plus faibles contraintes).

Les figures 4-3 et 4-4 nous montrent la viscosité relative en fonction du taux de cisaillement pour les différents taux de greffage. Les résultats du tableau 4-2 semblent en accord avec les courbes de viscosité continues sur les graphes 4-3 et 4-4. De plus, ce

qui apparaît, au regard d'une comparaison entre les graphes 4-3; 4-4 et le tableaux 4-2 est que la fraction volumique maximum n'est pas affectée de façon importante par le changement du taux d'enrobage des poudres. On peut, cependant noter, dans le PPG (figure 4-3), une diminution de la viscosité relative avec la diminution de l'enrobage, cette observation n'ayant pas été vérifiée pour le HTPB (figure 4-4).



**Figure 4-3 : Effet du taux d'enrobage sur la viscosité relative du mélange PPG**



**Figure 4-4 : Effet du taux d'enrobage sur la viscosité relative du mélange**

**HTPB**

## Conclusion Générale

Dans ce projet, les suspensions d'aluminium enrobées et non-enrobées ont été étudiées par le biais de différents essais rhéologiques. Au début du projet, notre attention s'est portée sur la façon de réaliser nos mélanges, l'utilisation des ultrasons s'est donc imposée d'elle même étant donné la stabilité (reproductibilité) des essais enregistrés suite aux différentes méthodes de mélanges testées. À la suite de cette étape, nous avons dû réaliser une série d'enrobage des poudres par polymérisation in-situ Ziegler-Natta afin d'homogénéiser le lot de poudres pour nos principaux essais à un taux d'enrobage constant de 10p/p%.

Les suspensions d'aluminium présentent un comportement rhéologique différent selon le fluide de suspensions (rhéofluidifiant ou newtonien) et la taille des particules influence beaucoup ce comportement. De plus, le caractère attractif des forces qui sont caractéristiques de ces poudres entraîne la formation d'agrégats, causant une dépendance des suspensions avec le temps, comme on a pu le vérifier par les essais en aller-retour.

La différence de comportement rhéologique induit par l'enrobage des poudres a été étudiée à travers l'interaction des matrices polymères fondus (PPG et HTPB sont des thermodurcissables) avec l'aluminium et le polyéthylène à haute densité. Nous avons été en mesure de relier qualitativement la valeur maximale de la fraction volumique pouvant être contenue dans les composites aux paramètres adhésifs qui sont

caractéristiques des interactions thermodynamiques entre un solide et un liquide. Bien que nous n'ayons pas développé de modèle reliant les paramètres adhésif à la taille des agrégats, nous nous sommes interrogés sur la véracité de nos résultats en les analysant à travers le prisme qu'est le concept fractal. Cette analyse nous a permis de scinder en deux nos résultats :

- 1) Les suspensions dans une matrice à haute viscosité (dans le HTPB) où le concept fractal échoue aux regards des propriétés calculées.
- 2) Les suspensions dans une matrice à faible viscosité (dans le PPG) où la piste du concept fractal pourrait être approfondie à la vue des résultats présentés dans la discussion générale de ce mémoire.

Finalement, les comportements reportés par les auteurs précédents qui montraient une différence selon la nature du fluide de suspensions pourraient être rejoint par cette supposition finale, si elle s'avérait véridique.

L'objectif principal de notre étude était de mettre en lumière l'effet de l'enrobage des poudres sur la rhéologie des suspensions. Ces effets ont été l'apparition d'un comportement rhéofluidifiant dans le cas du HTPB et l'augmentation de ce comportement dans le cas du PPG. Ces effets ont été interprétés comme étant le résultat d'une agrégation importante des particules enrobées. Cette agrégation a aussi entraîné une diminution de la fraction volumique maximum permise dans les suspensions. Afin de diminuer cet effet d'agrégation, il serait intéressant de tester des pourcentages d'enrobages plus faibles (voir discussion générale).

À la suite de ce projet, nous pouvons émettre quelques recommandations visant à faciliter la poursuite de ces travaux :

- Trouver un moyen de calculer la distribution des poudres à l'intérieur même du composite (solubilisation).
- Contrôler le pH des suspensions afin de suivre l'évolution des forces ioniques avec l'augmentation du pourcentage des poudres et avec l'enrobage.
- Développer une méthode microscopique pour calculer les interactions thermodynamiques à cette échelle, et, ainsi se servir directement de poudres pour calculer les paramètres adhésifs afin de vérifier les résultats macroscopiques mises à jour.



## Bibliographie

- ANASTASIADIS, S.H. AND HATZIKIRIAKOS, S.G. 1998. The work of adhesion of polymer/wall interfaces and its association with the onset of wall slip. *Journal of Rheology*. 42 : 4. 795-812.
- ANKEKLAR, R.M., BORKAR, S., BHATTACHARJEE, S., PAGE, C.H. AND CHATERJEE, A.K. 1998. Rheology of concentrated alumina suspension to improve the milling output in production of high purity alumina powder. *Colloids and Surfaces A: Physiochemical and engineering aspects*. 133 : 41-47.
- BANCHIO, A.J., BERGENHOLTZ, J. AND NÄGELE, G. 1999. Rheology and dynamics of colloidal Suspensions. *Physical Review Letters*. 82:8. 1792-1795.
- BARNES, H.A. 1989. Shear-thickening ('dilatancy') in suspensions of non-aggregating solid particles dispersed in Newtonian liquids. *Journal of Rheology*. 33 : 2. p 329-366.
- BARNES, H.A. 1997. Thixotropy-A review. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 70:1-33.
- BUSCALL, R., MILLS, P., GOODWIN, J.W. AND LARSON, D.W. 1988. Scaling behavior of rheology aggregate network formed by colloidal particles. *J Chem Soc Faraday trans*. 84 : 4249-4260.
- CHAN, D. AND POWELL, R.L. 1984. Rheology of suspensions of spherical particles. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*. 15 : 165-179.

- CHANNEL, G.M. AND ZUKOSKI, C.F. 1997 Shear and compressive Rheology of aggregated Alumina suspensions . *AIChE Journal* . 43:7. 1700-1708.
- CHEN, M. AND RUSSEL W.B 1991. Characteristic of flocculated silica dispersion. *Journal of colloid interface science*. 141 : 564-577.
- COUSSOT, P., LEONOV, A.I. AND PIAU, J.M. 1993 Rheology of concentrated dispersed systems in a low molecular weight matrix. *Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics*. 46:2-3. 179-217.
- DE ROOIJ, R., POTANIN A.A, VAN DEN ENDE, D. AND MELLEMA, J. 1994. Rheological Behavior of Weakly aggregating Colloids: Viscosity of the structure Formed in a Steady Shear Flow. *Colloid journal*. 56:4. 476-486.
- DE ROOIJ, R., POTANIN A.A, VAN DEN ENDE, D. AND MELLEMA, J. 1993. Steady shear viscosity of weakly aggregating polystyrene latex dispersions . *Journal of Chemical and Physics*. 99:11. 9213-9223.
- DEE, G. T. AND SAUER, B.B. 1992. The molecular weight and temperature Dependence of polymer surface tension: Comparison of Experiment with Interface gradient theory. *Journal of colloid and interface science*. 152 :1. 85-101.
- DEREC, C., DUCOURET, G., AJDARI, A. AND LEQUEUX, F. 2003. Aging and nonlinear rheology in suspensions of polyethylene oxide-protected silica particles. *Physical Review E*. 67 : 1. 1-9.
- ERMOLINE, A., SCHOENITZ, M., DREIZIN, E. AND YAO, N. 2002. Production of

carbon-coated aluminium nanopowders in pulsed microarc discharge .

*Nanotechnology*. 13 : 638-643.

FLICKINGER, G. L. I. S. DAIRANIEH, I.S; ZUKOSKI, C. F. 1999. rheology of aqueous dispersions polyurethane. *Journal of Non Newtonian Fluids Mechanics*. 87 2-3 : 283-305

FRITH, W. J., MEWIS, J. AND STRIVENS T.A. 1987. Rheology of concentrated Suspensions: Experimental investigations. *Powder Technology* . 51:1. 27-34.

GLEBOV, E.M., YUAN, L., KISHTOPA, L.G., USOV, O.M. AND KASNOPEROV, L.N. 2001. Coating of metal powders with polymers in supercritical carbon dioxide . *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 : 4058-4068 .

GLENN, M. CHANNEL, G.M. AND ZUKOSKI, C.F. 1997. Shear and compressive Rheology of Aggregated Alumina suspensions. *AIChE Journal*. 43:7. 1700-1708.

GOTO, H. AND KUNO, H. 1982. Flow of Suspensions containing Particles of two different sizes through a Capillary tube. *Journal of Rheology*. 26 : 387-398.

HIRAO, A. AND HIYAHSI, M. 1999. Recent advances in syntheses and application of end defined functionnalized polymer by means of anionic polymerization. *Acta polymerization*. 50 : 219-231.

HIROYUKI, K., AND TAKESHI, A. 1995. Negative thixotroy in ferric-oxide suspensions. *Rheologica Acta*. 34:303-310.

HOEKSTRA, H. VERMANT J., AND MEWIS, J. 2003. Flow induced Anisotropy and reversible aggregation in Two dimensional Suspensions. *Langmuir*. 19:9134-

9141.

HORN, F.M. AND RICHTER, W. 2000. Viscosity of bimodal charge stabilized polymer dispersions. *Journal of Rheology*. 44:6. 1279-1292.

HUNLEY, J.D. 1999. History of solid propellants rocketry: What we do and do not know. *NASA Dryden Flight research Center Historian*.

HUNTER R.J. 1982. The flow behavior of coagulated colloidal dispersions. *Advances in colloid and interface science*. 17:1. 197-211.

HUNTER, R. J. 2001. "response to external fields and stresses". *Foundations of Colloids Science* 2<sup>nd</sup> Edition. Anonymous 115-154.

JENNIFER, S., SHAY, R., ENGLISH J. AND SAAD, A.K. 2000. Rheological Behavior of a polymerically Stabilized Latex for Use in Water-Borne Coatings. *Polymer Engineering and science*. 40:6. 1469-1479.

JORGE, E. AND CHARTIER, T. 1990. Ultrasonic Dispersion of Ceramic Powders. *Journal of American Society*. 73 : 8. 2552-2554.

KETZ, R.J. PRUD'HOMME, R.K; GRAESSLEY, W.W Rheology of concentrated microgel solutions. *Rheol. Acta* 27: 531-539.

KHAN, A.U., BRISCOE, B.J. AND LUCHAM, P.F. 2000. Interactions of Binders with dispersant stabilized alumina suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*. 161 : 243-257.

KIMURA, I., TAGUCHI, Y., YOSHII, H. AND TANAKA, M. 2001. Encapsulation of

aluminum flakes by dispersion polymerization of styrene in a nonaqueous system with reactive surfactants. *J. Appl. Polym. Sc.* 81 : 675-683

KIRATZIS, N.E., LUCKHAM, P.F. 1999. Rheology of aqueous alumina suspensions in the presence of hydroxyethylcellulose as binder. *Journal of the European Ceramic Society.* 19:15 2605-2612.

KOCIS, S. AND FIGURA, Z. 1996. "Ultrasonics Measurements and Technologies". *The sensors Physics and Technology series Edition Chapman.*

KWON, Y.S., GROMOV, A.A., ILYN, A.P. AND RIM, G.H. 2003. Passivation process for superfine aluminum powders obtained by electrical explosion of wires. *J. Appl. Surf. Sc.* 211 : 57-67 .

LANGE, F.F. 1989 Powder processing science and technology for increased reliability. *Journal of American Ceramic Society.* 72:1. 3-15.

LARSON, R.G. 1999. "Particulate suspensions". *The Structure and rheology of complex fluids.* 263-323.

LE MEINS, J.F., MOLDENAERS, P. AND MEWIS, J. 2002. Suspensions in polymer melts. 1. Effect of particle size on the shear flow behavior. *Ind. Eng. Chem Res.* 41: 6297.

LIONBERGER, R.A. AND RUSSEL, W.B. High Frequency modulus of hard sphere colloids. *Journal of Rheology.* 38:6. 1885-1899.

- MAURO, B., MICHELLE P. AND KIYUYOKI, T. 1998. First Principles Molecular Dynamics Study of Ziegler-Natta Heterogeneous Catalysis. *Journal of American Chemical Society*. 120:2746-2752.
- MEAKIN, P. 1988. Fractal aggregates. *Advance Colloid interface science*. 28:4. 249-331.
- METZNER, A.B. 1985. Rheology of suspension in Polymeric liquids. *Journal of rheology*. 29 :6. 739-775 .
- MEWIS, J. AND VERMANT, J. 2000 . Rheology of sterically stabilized dispersions and lattices. *Progress in Organic Coatings*. 40:1-4.
- MILLER, R.R. AND LEE, E. 1991. Rheology of solid propellant dispersions. *Journal of Rheology* . 35:5. 901-919.
- MORRISSON, I.D. AND ROSS, S. 2002. *Colloidal dispersion*. Wiley interscience edition 2002.
- NAPPER D.H. (1977). *Steric Stabilization*. *Journal of Colloids interface science* . 58 : 390-407 .
- POTANIN, A. AND RUSSEL, W.B 1996. Fractal model of consolidation of weakly aggregated colloidal dispersion . *Physical Review* . 53 : 4 . 3702-3709.
- POTANIN, A.A. AND URIEV, N.B. 1991. Microrheological Models of Aggregates suspensions in Shear flow. *Colloid and interface science*. 142:2. 385.

- PRYCE-JONES, J. 1948. Rheological state as criterion of dispersion *Proc. Durham University. Phil. Soc.* 10: 427-467.
- QIN, K. AND ABBAS, A. Z. 2003. Viscosity of concentrated colloidal suspensions: Comparison of bidisperse models. *Journal of Colloid and Interface Science.* 266:2. 461-467.
- ROY, C., DUBOIS, C., LAFLEUR, P.G. AND BROUSSEAU, P. 2004. The dispersion and polymer coating of ultrafine aluminum powders by the Ziegler Natta reaction. *Mat. Res. Soc.* 800 : AA.2.5.1.
- ROY, C. LAFLEUR, P.G. AND DUBOIS, C. 2003. Enrobage de poudres d'aluminium par un thermoplastique, selon la réaction Ziegler-Natta. 49p. Rapport d'étape 3, génie Chimique. École Polytechnique de Montréal.
- RUEB, C.J. AND ZUKOSKI, C.F. 1999. Rheology of suspensions of weakly attractive particles: Approach to gelation. *Journal of Rheology.* 42:6.
- RUSSEL, W.B. 1983. Effects of Interactions between Particles on the rheology of dispersions. *Publications of the Mathematics Research Center.* 49 : 1-34.
- RUSSEL, W.B. 1980. Review of the role of colloidal forces in the Rheology of suspensions. *Journal of rheology.* 24 : 287-318.
- RUSSEL, W.B. 1987. Theoretical approach to the rheology of Concentrated Dispersions. *Powder Technology.* 51 : 15-25.
- SACHER, E. ÉCOLE POLYTECHNIQUE. 1983. *The determination of the surface tensions of solid films.*

- SCHILLING, C.H., SIKORA, M., TOMASIK, P., CHUANGPING, L. AND GARCIA, V. 2002. Rheology of alumina-nanoparticle suspensions: effects of lower saccharides and sugar alcohols. *Journal of European Ceramic Society*. 22 : 917-921.
- SERRA, T., COLOMER, J. AND CASAMITJANA 1996. Aggregation and Breakup of particles in a shear flow. *Journal of colloid and interface science*. 187:2. 466-473.
- SHAY, J.S., ENGLISH, R.J. AND KHAN, S.A. 2000. Rheological behavior of a polymerically stabilized Latex for use in water-Borne Coatings. *Polymer engineering and science*. 40 : 6. 1469-1479 .
- SHIH, W.H., KISAILUS, D. AND SHIH W.Y 1996. Rheology and consolidation of Colloidal Alumina-Coated Silicon Nitride Suspensions. *Journal of American ceramics society*. 79 : 5. 1155-62.
- SIGMUND W.M., BELL N.S. AND BERGSTROM, L. 2002. Novel powder processing methods for advanced ceramics. *Journal of American Ceramic Society*. 73:1117-1135.
- SIGMUND, W.M. AND YANG, Y. 2002. Expanded percolation theory for the temperature induced forming of Alumina aqueous suspensions. *Journal of the European ceramic society* . 22 :1791-1799 .
- SMOLUCHOWSKI, M. 1917. *Z.Phys.Chem.* 92:129.



- SONNTAG, R.C. AND RUSSEL, W.B. 1986. Structure and breakup of flocs subjected to fluid stress 2.Theory. *Journal of colloids and interface science* . 115:2. 378-389.
- TEIPEL, U. AND FÖRTER-BARTH, U. 2001. Rheology of Nano-scale aluminum suspension. *Prop. Expl. and Pyrotechnics*. 26 : 268-272 .
- TORRES, F.E., RUSSEL, W.B. AND SCHOWALTER W.R 1991 . Simulations of coagulation in viscous flows. *J.Colloid tinterface Science*. 145 :1. 51-73.
- VAN DER VORST, B., VAN DEN ENDE D., AELMANS, N.J.J. AND MELLEMA, J. 1997. Shear viscosity of an ordering latex suspension. *Physical Review E*. 56:3. 3119-3126.
- VERWEY, E.J.W. AND OVERBEEK, J.J.G. 1948. Theory of the stability of lyophobic colloids. Elsevier .
- VERWEY, E.J. AND de BOER, W. 1939.Dilatancy. *Rec.Trav. Chim*. 57 : 383-389.
- WOLTHERS, W. AND VAN DEN ENDE, D. 1997. Linear Viscoelastic behavior of aggregated colloidal dispersions. *Physical Review E*. 56:5. 5726.
- WAGNER, N.J. AND BENDER, J.W. 2004. *The role of nanoscale forces in colloid dispersion rheology*. *MRS Bulletin*. 100-106.
- WALSTRA, P., VAN VLIET, T. AND BREMER, L.G.B. 1990. *On the fractal nature of particle gels*. *Proceedings of the International Symposium on Food Polymers*,

*Gels, and Colloids.* 369.

- WEI, M., ZHANG G. AND WU, Q. 2004. *Processing of highly concentrated polyacrylamide-coated siliconcarbide suspensions. Ceramics international.* 30 : 125-131.
- WOLTERS, W., VAN DEN ENDE, D., POTANIN, A.A. AND WIENTJES R.H.W, MELLEMA, J. 1997. Linear viscoelastic behaviour of aggregated colloidal dispersions. *Physical review.* 56:5. 5726-5733 .
- WOLTERS, W., VAN DEN ENDE, M., DITS, G. AND MELLEMA, J. 1995. The viscosity and sedimentation of aggregating colloidal dispersions in a couette flow. *Journal of Rheology.* 40:1. 55-67.
- YOUNG S.L. AND NORMAN, W.J. 2003. Dynamic properties of shear thickening colloidal suspensions. *Rheologica Acta.* 42:199-208.
- YZIQUEL F. AND CARREAU, P.J. 1999. Non linear viscoelastic behavior of fumed silica suspensions. *Rheologica Acta.* 38:14-25.
- YZIQUEL F, CARREAU, P.J. AND TANGUY, P.A. 1999. Rheological modeling of concentrated colloidal suspensions. *J. Non Newtonian fluids mech.* 86:133-155.

## Annexe 1 Polymérisation Ziegler-Natta

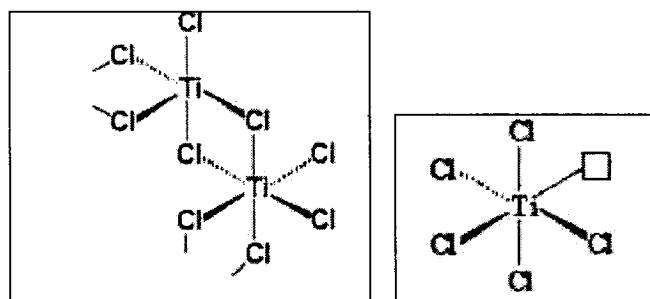
Une partie non négligeable de notre travail a consisté en la réalisation des poudres enrobées qui furent ensuite caractérisées en suspension tout au long du projet. Bien que brièvement présenté dans le chapitre trois, il apparaît important de détailler cet aspect essentiel de notre travail, qui fut développé dans nos laboratoires par Cédric Roy et C.Dubois {Roy (2004)}{Dubois 2004 }.

### Polymérisation Ziegler Natta

La polymérisation Ziegler-Natta est spécifique pour des polymérisations de groupe vinyliques, elle permet d'obtenir des polymères linéaires dont la tacticité est contrôlée. Le mécanisme de polymérisation met en jeu un catalyseur (tétrachlorure de titane comprenant un métal de transition)  $\text{TiCl}_4$  et un co-catalyseur (Tryalkyl aluminium)  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ .

Les couples catalyseur/cocatalyseur les plus souvent utilisés sont :  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  et  $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ .

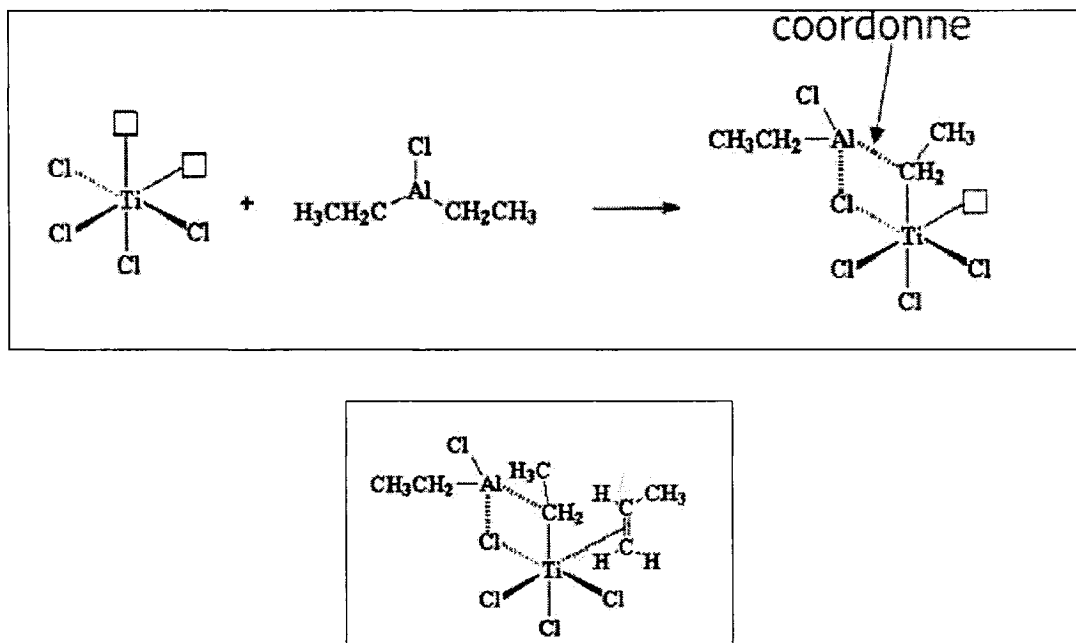
En effet, le composé  $\text{TiCl}_4$  comporte à sa surface, des atomes de titane avec des orbitales libres susceptibles de réagir très activement avec le cocatalyseur correspondant {Mauro Boero, Michelle Parinello, et al. 1998 } :



**Figure A1.1: Surface du cristal- Orbitale libre à la surface**

**{Mauro Boero, Michelle Parinello, et al. 1998 }**

Le groupement méthyle (ou éthyle) du cocatalyseur vient alors remplir le manque en atome de chlore et ainsi crée deux liaisons de coordination; une liaison de type Ti-CH<sub>2</sub> et l'autre de type Al-Cl. Le complexe ainsi formé reste sous cette forme jusqu'à l'arrivée d'un monomère vinylique, dont la double liaison fournira les électrons afin de combler l'orbitale vide du titane. Ainsi se forme le complexe : Catalyseur-cocatalyseur-monomère {Roy C et al. 2003 }:



**Figure A1.2 : Mécanisme de polymérisation par catalyse Ziegler-Natta**

Selon le temps de polymérisation, les monomères sont ensuite incorporés à la chaîne Alkyl (méthyl ou éthyl), puis la réaction est terminée par différents mécanismes, qui sont l'introduction d'eau, d'alcool aromatique ou de métal (Zn par exemple).

Procédé de polymérisation

Réacteur.

Le réacteur utilisé pour les synthèses est un réacteur de type batch d'une capacité de un litre. L'entrée des gaz est contrôlée par débitmètres. En sortant, les gaz traversent un manomètre qui indique la pression dans le réacteur.

Une photo du montage est présentée en figure A1.3 :



**Figure A1.3 : Réacteur de polymérisation, Débitmètre, Sonde à ultrason.**

Préparation.

Avant de commencer une synthèse, on a soin de conditionner la boîte à gants dans laquelle on a préalablement introduit le catalyseur ainsi que le cocatalyseur, afin de les entreposer dans une atmosphère inerte (Voir Figure A-4). Ces deux composés étant très réactifs à l'air et inflammables.



**Figure A1.4 : Boîte à gants sous Argon.**

Suite à un conditionnement variant entre 16 et 24h00, on introduit les poudres d'aluminium séchées dans de l'hexane que l'on verse dans le réacteur. Suite à cette étape, on soumet le mélange à un traitement aux ultrasons (Figure A-3) afin de disperser les poudres avant de monter le réacteur.

Une fois le réacteur monté, on fixe la température intérieure à 60,0°C et on démarre l'agitation à 200 tours/min. Puis, on introduit de l'azote durant 30 minutes afin de purger le réacteur et de créer une atmosphère inerte. On vérifie toujours de rester à 5 PSi en pression. Suite à ce conditionnement du réacteur, on diminue l'entrée d'Azote afin de diminuer la pression dans le réacteur et d'introduire le catalyseur sans difficultés (des problèmes d'injection peuvent survenir si la pression n'est pas

redescendu). 10 minutes après l'injection du catalyseur, se fait l'injection du cocatalyseur. Environ 3,4 minutes à la suite de cette injection on arrête le courant d'azote et on le remplace par un courant d'éthylène, en maintenant la pression dans le réacteur à 5Psi. On laisse se dérouler la polymérisation durant un temps pré-établie, nécessaire pour obtenir 10%w/w d'enrobage des poudres, dans notre ce temps était de 7-8 minutes. Pour arrêter la réaction, on diminue la pression dans le réacteur en dessous de 1 bar, et on injecte l'éthanol qui stoppe la réaction.

#### Récupération des poudres.

Après la réaction et le refroidissement du réacteur, on passe le contenu du réacteur au filtre à vide afin de retirer les excès d'hexane, et on rince plusieurs fois à l'hexane les poudres enrobées. Puis, on fait sécher les poudres dans le four une nouvelle fois sous vide à 60,0°C.

#### Résultats.

La méthode employée pour caractériser la quantité massique de polymère greffé sur les particules est la Thermal Gravimetry Analysis ou TGA.

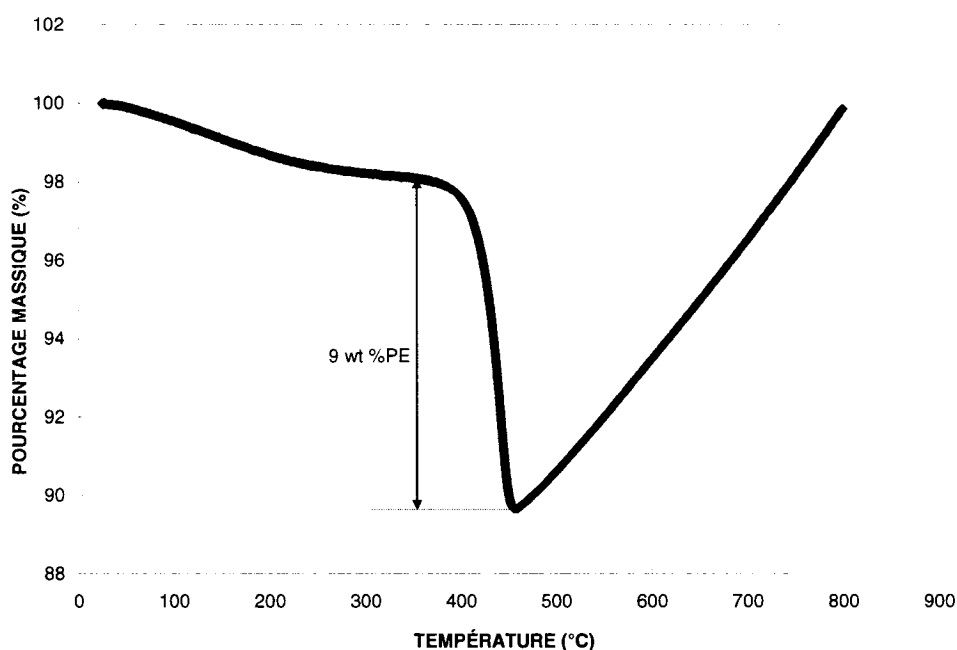
Le protocole de montée en température est sarhacedric5, dont le détail est suivant :

- 1) 25,0°C pendant 15 minutes.
- 2) Gradient de température allant de 25 à 800°C avec un débit de 10°C/min.

Le test à lieu dans une enceinte conditionnée sous argon, le matériel provenant de Metler Toledo® enregistre la différence de poids de l'échantillon en fonction de la



température. Lorsque la température atteint le niveau de fusion du Polyéthylène, c'est à dire aux alentours de 400°C, le poléthylène fond et la différence de poids nous indique le pourcentage d'enrobage de la poudre. Afin de réaliser une TGA, on place d'abord un creuset vide en céramique dans l'analyseur pour faire le zéro, une fois cette étape franchit, on pèse une quantité de poudre égale à 5mg puis on lance l'expérience par l'interface informatique. Une fois l'expérience terminée, on obtient un graphe du pourcentage de polymère en fonction de l'évolution de la température comme suit :



**Figure A1.5 : TGA poudres enrobées**

Sur la Figure A-5, on voit typiquement le pourcentage massique d'enrobage que nous avons obtenu lors de nos polymérisations. Maintenant ce pourcentage quasi constant au

long des différentes expériences, nous avons été en mesure de produire assez de poudres pour la caractérisation rhéologique des suspensions.

## **Annexe 2 : Résultats rhéologiques complémentaires**

Vérification de la loi de Cox-Merz.

En 1958, Cox et Merz découvrent et publient la règle qui porte maintenant leur nom.

Cette simple relation prédit que la viscosité complexe et la viscosité en continu sont équivalentes lorsque la fréquence angulaire ( $\omega$ ) est égale à la vitesse de cisaillement.

$$|\eta^*(\omega)| = \eta(\dot{\gamma} = \omega)$$

Afin d'illustrer notre propos que l'on retrouve dans l'article (p49 du mémoire) soumis à la revue Rheologica Acta, selon lequel : « the Cox-Merz rule was found not to be valid for these suspensions » ; nous présentons ici les graphes qui comparent la viscosité complexe avec la viscosité en cisaillement continu.

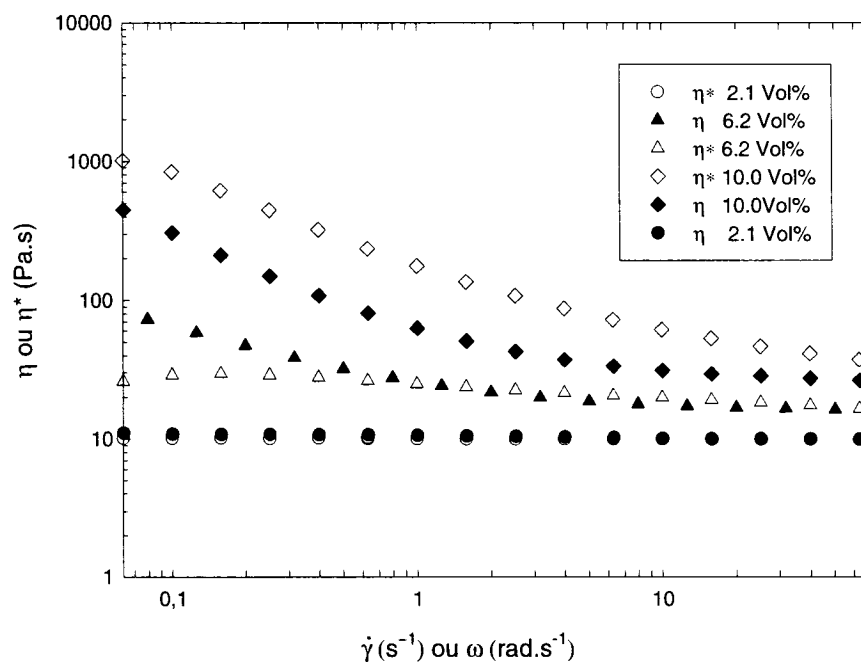


Figure A2.1 : Comparaison des viscosités pour des suspensions enrobées dans le HTPB.

On constate sur la figure A2.1 que la relation de Cox-Merz ne s'applique que pour la plus faible fraction volumique, soit 2,1 Vol%. C'est à dire dans le cas où le mouvement Brownien domine le comportement rhéologique.

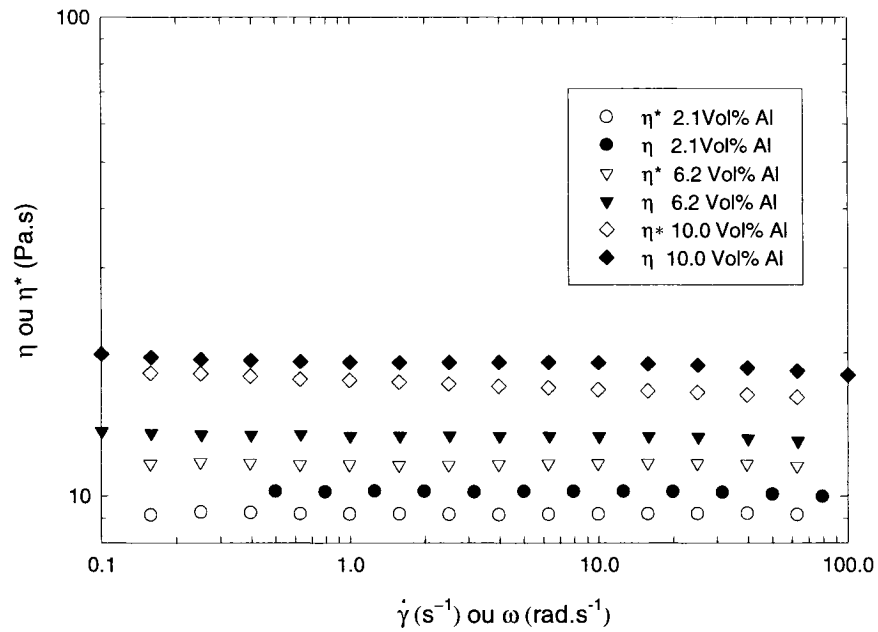


Figure A2.2 : Comparaison des viscosités pour des suspensions non-enrobées dans le HTPB.

La figure A2.2 illustre la différence de valeurs entre les viscosités complexes, qui sont plus élevées que les viscosités en cisaillement continu. Bien que le comportement soit dominé par le mouvement Brownien dans le cas des particules non enrobées, on n'observe aucune corrélation entre les données, même à faibles fractions volumiques de poudres.

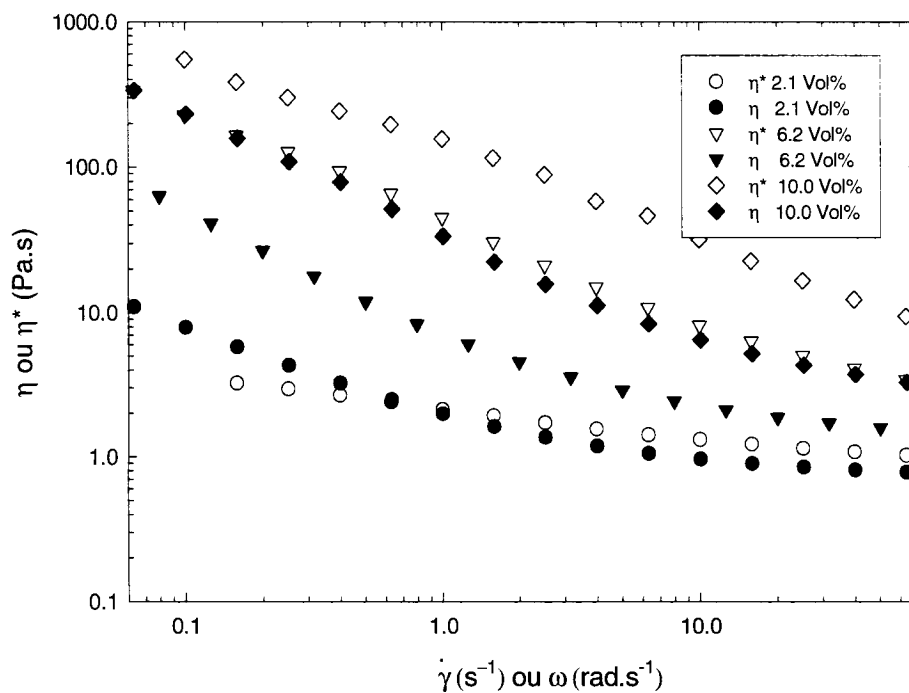


Figure A2.3 : Comparaison des viscosités pour des suspensions enrobées dans le PPG.

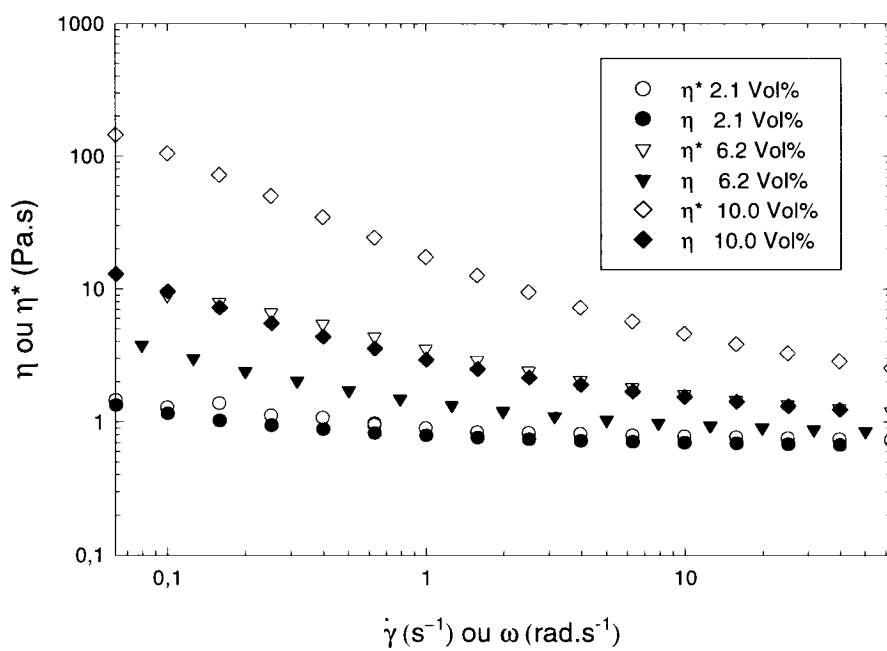


Figure A2.4 : Comparaison des viscosités pour des suspensions non enrobées dans le PPG.

Dans le cas des suspensions dans le PPG, (Figure A2.3 et A2.4) on observe encore une fois un rare cas de corrélation entre les deux viscosités, pour des particules non enrobées (Figure A2.4) à faibles fractions volumiques.

Bien que cette règle ait été vérifiée pour certaines suspensions (Kiratzis et Luckam, P,1999 ; Flikinger,G.L et al. 2000), il est tout de même à noter qu'elle ne s'applique pas systématiquement, car certaines conditions (région viscoélastique linéaire, concentration des suspensions ) impliquent un comportement différents, il n'est pas rare de constater que la viscosité complexe est plus élevée que la viscosité continue, comme dans le cas de nos particules enrobées. Cette observation a été rapportée pour des suspensions structurées (R.J. Ketz, R.K. et al.1988 ; Flikinger,G.L et al. 2000). Aussi, il n'est pas surprenant, que dans notre cas, la relation de Cox-Merz reliant la viscosité complexe et continue ne soit pas vérifiée.

Précision sur les données dynamiques.

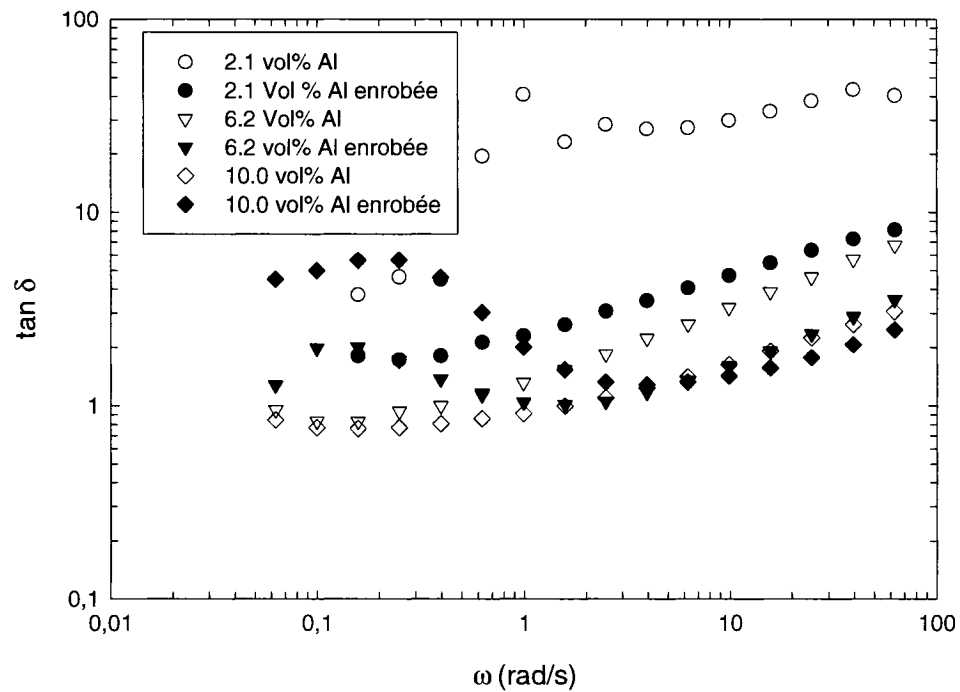
L'évolution des paramètres dynamiques en fonction de la fréquence nous a permis de repérer des zones dans lesquelles les suspensions montrées un comportement solide.

Au sein de l'article, nous avons mentionné ces observations suite à l'étude des figures 3.10 (a) et (b) ainsi que 3.11 (a) et (b). Cependant, on peut noter que l'étude de l'angle de perte et de sa tangente définit tel que :

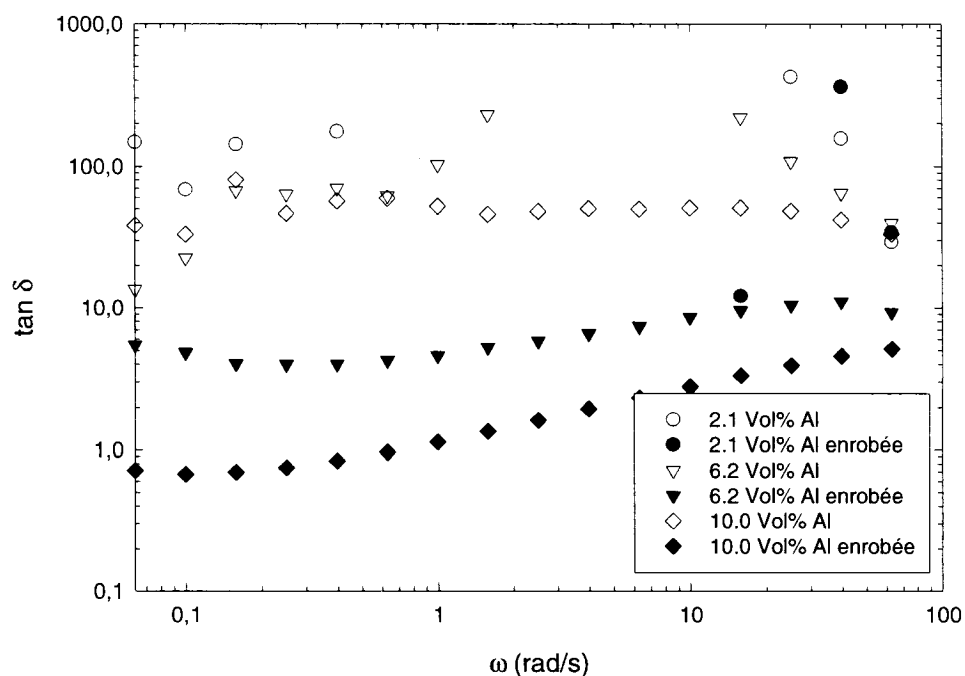
$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \tan(n\pi / 2) \quad (14)$$

est un bon élément de vérification pour relier  $G'$  ;  $G''$  et la fréquence.

Aussi, nous présentons ici les figures A2.5 et A2.6, représentant l'évolution de la tangente  $\delta$  avec la vitesse angulaire qui confirme les observations faites à l'aide de l'évolution des modules dynamiques. C'est à dire qu'à faibles fréquences et pour de hautes fractions volumiques, on aperçoit dans les deux cas, que la tangente est indépendante de la fréquence ce qui est caractéristique de l'instant de gélation tel que décrit par Winter et al en 1987. Ces auteurs précisent du même fait qu'il est possible de déduire l'exposant de la loi de puissance à partir de l'amplitude de  $\tan \delta$  en ce point.



**Figure A2.5 : Évolution de  $\tan \delta$  avec la fréquence dans le PPG**



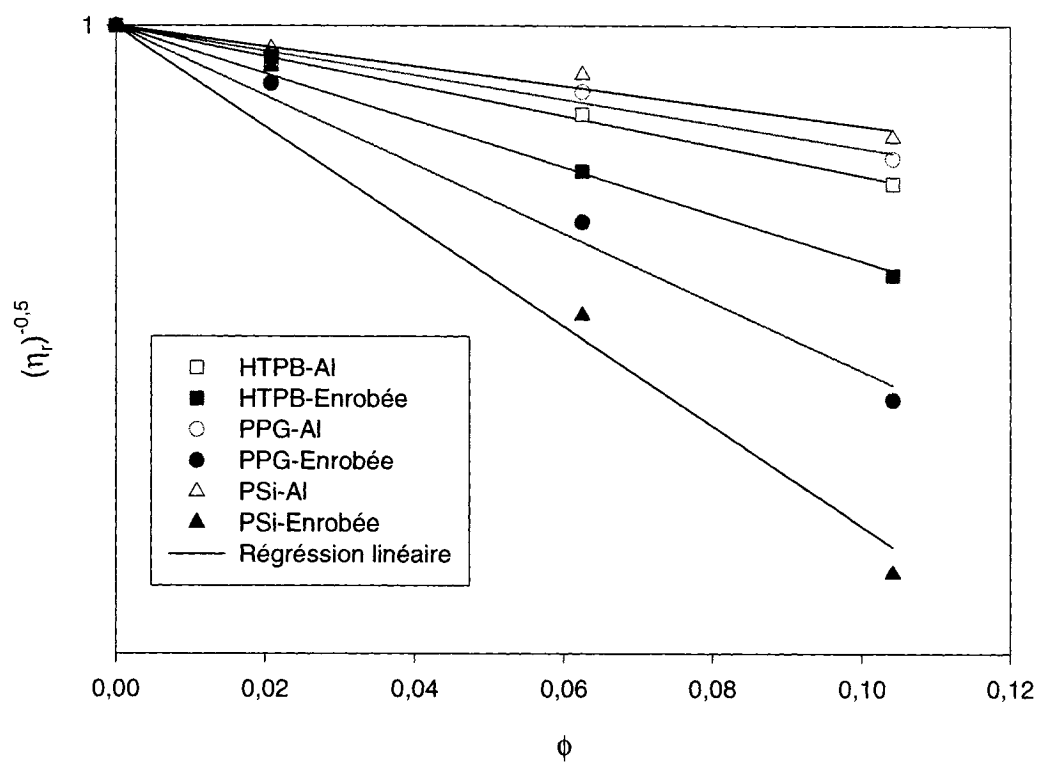
**Figure A2.6 : Évolution de  $\tan \delta$  avec la fréquence dans le HTPB**

Illustration de l'équation de Maron-Pierce.

Afin de déterminer la fraction volumique maximum possible dans nos suspensions, nous avons utilisé l'équation de Maron-Pierce qui relie la viscosité relative à la fraction volumique maximum. Pour connaître l'évolution de ce paramètre avec les forces hydrodynamiques, nous avons appliqué l'équation à différents niveaux de contrainte, soit à 5, 50 et 150 Pa.

Afin d'illustrer, cette détermination, nous présentons, dans la Figure A2.7, à titre informatif, l'application de l'équation de Maron-Pierce à 150 Pa.





**Figure A2.7: Application de l'équation de Maron-Pierce à 150 Pa.**