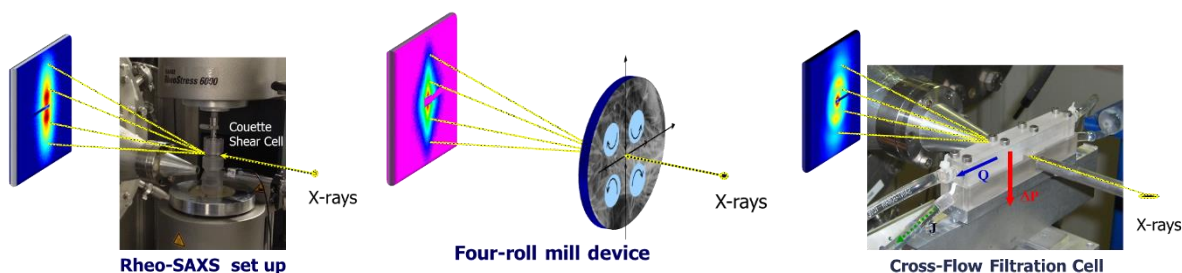


Structure and flow properties of anisotropic aqueous colloidal suspensions under shear or extensional flow probed by *in-situ* SAXS

Frédéric Pignon

Laboratoire Rhéologie et Procédés (UMR 5520) Université Grenoble Alpes, CNRS, BP 53, F-38041 Grenoble Cedex 9, France

Establishment of relationships between the rheological behavior and the microstructure of colloidal suspensions is of vital importance for controlling the industrial processes in which they are involved. Under the effect of shear flow, extensional flow or pressure conditions, the colloidal suspensions can exhibit several complex structural organizations (aggregations, orientations, flocculation, phase transitions) which have a strong influence on their time-dependent rheological properties (yield stress, viscosity, viscoelastic moduli). Simultaneous rheological and small-angle x-ray scattering have been performed, firstly in the Rheo-SAXS setup available at the European Synchrotron Radiation Facility (ID02 TRUSAXS beamline) and secondly thanks to the development of various specific extensional flow or filtration cells dedicated to time resolved *in-situ* SAXS. The structure at mesoscopic length scale has been linked to the macroscopic mechanical behavior and flow properties on colloidal aqueous dispersions composed of anisotropic particles (clays, cellulose nanocrystals, self-assembling of alpha-lactalbumin protein). The deduced aggregation, concentration and orientation mechanisms of these systems are presented under several controlled physico-chemical conditions (pH, ionic strength). In transient states, time-dependent changes in anisotropy parameters calculated from the SAXS patterns, made it possible to identify the timescales of structural organization under flow and the timescales over which they relax after the cessation of solicitations.



Pignon F., Magnin A., Piau J.M., Belina G., Panine, P., "Structure and orientation dynamics of sepiolite fibers - poly(ethylene oxide) aqueous suspensions under extensional and shear flow, probed by in-situ SAXS", *Rheologica Acta*, 48, 563-578 (2009).

Pignon F., Abyan M., David C., Magnin A. and Sztucki M., "In-situ characterization by SAXS of concentration polarization layers during cross-flow ultrafiltration of Laponite dispersions", *Langmuir*, 28, 1083-1094 (2012).

Jin Y., Hengl N., Baup S., Pignon F., Gondrexon N., Magnin A., Sztucki M., Narayanan T., Michot L.J. and Cabane B. "Effects of ultrasound on colloidal organization at nanometer length scale during cross-flow ultrafiltration probed by in-situ SAXS", *Journal of Membrane Science*, 453, 624-635 (2014).

X-ray Imaging and MRI of flowing suspensions

Guillaume Ovarlez

Laboratory of Future, Pessac 33600, France

A key element to understand the rheological behavior of suspensions is their microstructure: the spatial distribution of particles depends on flow history, which has an impact on the suspension macroscopic properties. This appeals for the development of experimental tools allowing for the 3D imaging of particles in viscosimetric flows.

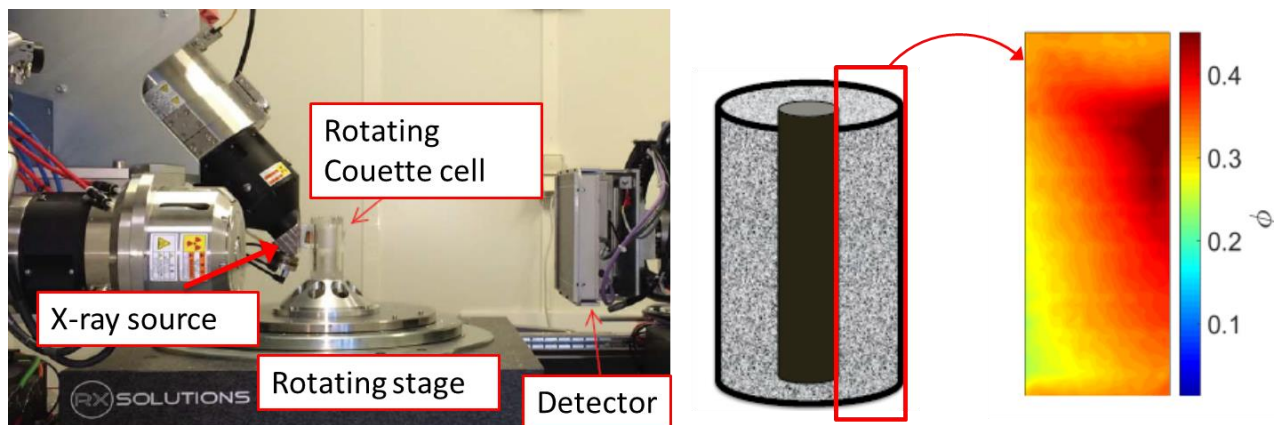
At a macroscopic scale, concentrated suspensions often display concentration inhomogeneities, due to shear-induced migration. These inhomogeneities can lead to the formation of jammed regions, which have a strong impact on the measured behavior. It is crucial to describe this phenomenon near the jamming transition and in shear-thickening fluids. It is thus necessary to develop new tools to get time- and spatially-resolved concentration fields in flowing suspensions.

In this talk, we present recent developments to tackle these issues with the help of X-ray Imaging and Magnetic Resonance Imaging.

We first present a technique to image the microstructure of suspensions of non-Brownian particles in 3D, using X-ray computed tomography and sub-voxel identification of particle centers. We illustrate its interest on a few examples. We show that one can get an isotropic microstructure after mixing. Under shear, the microstructure becomes anisotropic in the shear plane, whereas it is isotropic in the 2 other planes. While for Newtonian suspensions the anisotropy is independent on the shear rate, we show that for a yield-stress suspension it depends on it. Finally, we evidence particle alignment along both solid surfaces and free interfaces.

We then present a technique to get time-resolved 2D concentration fields in a rheometric flow, thanks to 2D X-ray radiography. We illustrate its interest for shear-thickening fluids. We show that most suspensions display strong inhomogeneities at the onset of Discontinuous Shear thickening (DST), which poses the question of the intrinsic (local) behavior of DST suspensions and might lead to revisit the interpretation of this behavior.

Another technique that has been used for 25 years to image flows of opaque suspensions is Magnetic Resonance Imaging. Its main advantage is that it allows for the simultaneous measurement of both velocity and concentration fields, and that some structural information can also be obtained. Several examples will be presented. For concentration fields, it is however less accurate and in general more difficult to implement than X-ray imaging.



Contribution of rheo-optical approach to rheological measurements

Edith Peuvrel-Disdier

MINES ParisTech, PSL Research University, CEMEF - Centre de Mise en Forme des Matériaux, CNRS UMR 7635, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

Rheo-optical techniques are based on the coupling between a transparent flow cell and an optical technique. These in-situ observations during flow enable to investigate the structure/morphology changes during flow and after cessation of flow, in order to correlate these structural changes and the rheological response. It can also be used to measure stress or velocity profiles. If transparent flow cells are nowadays proposed by rheometer suppliers, first rheo-optical flow cells were designed by research lab workshops. Many different geometries are used such as transparent cone(or plate)-and-plate, or Couette systems to investigate shear, opposite jets, 4 roller mills for elongational flows, transparent slits presenting diverging or converging parts to probe more complex flows, and more recently new geometries around microfluidics. Different optical techniques can be coupled from optical microscopy (using polarized light or not), small-angle light scattering to probe the microstructure, birefringence and dichroism to probe orientation and stress (based on stress optical rules). One limit of such techniques is linked to the transparency of the medium.

Rheo-optical techniques were first used to observe and describe the motion and behavior of individual objects (sphere, fiber, droplet) suspended in a fluid under flow (as by Taylor (1934) and later on in the 1960s by Mason and co-workers). The 1990s showed the establishment of correlations between the flow, the microstructure and the rheological response on different types of systems such as liquid crystalline polymers, solutions of surfactants, polymer blends, correlations confirmed by models.

The objective of this short course will be to present the principle of this approach, the different optical techniques and their relative domains of application/limits depending on the material to be investigated, and the purpose of some specific flow geometries. The presentation will be based on selected examples of studies on different materials.

Magnétorhéologie

Alain Ponton

Laboratoire Matière et Systèmes Complexes, Université Paris Diderot & CNRS (UMR 7057), Bâtiment Condorcet, CC 7056, 75013 Paris

Les fluides magnétorhéologiques sont des matériaux adaptatifs et évolutifs dont les propriétés peuvent être modulées par variation d'un champ magnétique extérieur. On distingue les fluides magnétorhéologiques conventionnels qui sont des dispersions de particules solides microniques magnétisables dans un solvant non magnétique et les ferrofluides qui sont des dispersions stables de particules nanométriques. Sous application d'un champ magnétique on peut observer une transition d'un comportement fluide à un comportement solide. Ils trouvent ainsi de nombreuses applications dans des systèmes mécaniques qui nécessitent le contrôle de vibration (absorbeurs de chocs, freins, joints artificiels), en biotechnologie (délivrance de principes actifs, traitement du cancer par hyperthermie, agents de contraste pour imagerie médicale), polissage de haute précision, capteurs de composants organiques volatiles pour ne citer qu'eux.

Des matériaux plus complexes sont élaborés en introduisant des particules magnétiques dans des matrices de polymères.

Un des points clés pour toutes ces applications est l'étude de leur comportement rhéologique sous application d'un champ magnétique contrôlé et homogène.

L'objectif de ce cours est de dresser un panorama des fluides magnétorhéologiques en général et des dispositifs expérimentaux qui ont été adaptés pour étudier leurs propriétés mécaniques.

Nous présenterons ensuite un dispositif de magnéto-opto-rhéologie développé au laboratoire Matière et Systèmes Complexes [1] avec des spécificités non disponibles dans les dispositifs de la littérature. Composé d'une partie mécanique (cône et plan transparent), de deux bobines cylindriques coaxiales et d'une partie de visualisation optique *in situ*, ce dispositif permet de réaliser des mesures rhéologiques de cisaillement stationnaires ou dynamiques à température contrôlée sous application d'un champ magnétique homogène tout en observant par microscopie optique l'échantillon étudié *in situ*.

Nous présenterons ensuite des résultats obtenus avec des fluides magnétiques simples et matériaux composites magnéto-stimulables [2-4].

[1] Galindo-Gonzalez, A. Ponton, A. Bee, J. Chevalet, D. Talbot, R. Perzynski, E. Dubois, *Investigation of water-based and oil-based ferrofluids with a new magnetorheological cell: Effect of the microstructure*, *Rheologica Acta* 55:1, 67-81 (2016) DOI 10.1007/s00397-015-0892-5

[2] C. Galindo Gonzalez, S. Gantz, L. Ourry, F. Mammeri, S. Ammar-Merah, A. Ponton, *Elaboration and rheological investigation of magnetic sensitive nanocomposite biopolymer networks*, *Macromolecules* 47, 3136-3144 (2014)

[3] S. Roger, Yan Y. Cheung Sang, A. Bee, R. Perzynski, J.-M. Di Meglio, A. Ponton, *Structural and multi-scale rheophysical investigation of diphasic magneto-sensitive materials based on biopolymers*, *European Physical Journal E* 38, 8 DOI 10.1140/epje/i2015-15088-1 (2015)

[4] J. Tarrío-Saavedra, C. Galindo González, S. Naya, J. López-Beceiro, A. Ponton, *Statistical modeling applied to deformation-relaxation processes in a composite biopolymer network induced by magnetic field*, *Plos One* DOI:10.1371/journal.pone.0169866 (2017)

Mesures rhéologiques et électriques couplées

René Fulchiron

Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard Lyon 1

L'écoulement ou la déformation d'un matériau perturbe généralement l'équilibre de sa structure à l'échelle moléculaire (orientation ou étirage de chaînes polymères par exemple) ou à une échelle supérieure (organisation de différentes phases, perturbation d'un réseau de nanocharges...). La mesure de la contrainte mécanique qu'engendre cette perturbation constitue le principe même de la rhéologie et peut donc renseigner sur la structure du matériau et son évolution sous déformation. Cependant, bien souvent cette mesure de contrainte ne suffit pas et un couplage avec une ou plusieurs autres techniques est nécessaire. On pense généralement à un couplage avec des méthodes d'analyse morphologique (microscopie optique, WAXS, SAXS...) mais le suivi d'autres propriétés peut être intéressant comme par exemple le comportement électrique ou diélectrique du matériau.

Expérimentalement, certains dispositifs commerciaux existent pour faire des mesures de spectroscopie diélectrique simultanées aux mesures rhéologiques, mais ces dispositifs restent généralement adaptés à des mesures en faibles déformations. En se basant sur quelques exemples concrets, on montrera qu'il peut être intéressant d'explorer l'effet de grandes déformations ou de déformations plus complexes et qu'il est nécessaire de concevoir des cellules de mesures spécifiques.

Le premier exemple concerne le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF). Grâce à sa polarité (Type B), le PVDF est un bon candidat pour des mesures diélectriques. Des résultats concernant le suivi de sa cristallisation seront montrés ainsi qu'une analyse de son comportement diélectrique au sortir du domaine de viscoélasticité linéaire.

L'exemple suivant concerne l'évolution d'un réseau percolant de nanotubes de carbone (CNT) dans une matrice PDMS lors d'une sollicitation en cisaillement (à grande déformation) puis lors de la restructuration du réseau (Figure 1). Dans ce cas là, la cellule de mesure a été adaptée pour effectuer des mesures en cisaillement permanent avec une déformation quasi-homogène dans l'échantillon, tout en mesurant la conductivité électrique.

Le troisième exemple concerne l'évolution du réseau percolant de nanotubes de carbone lors d'une sollicitation en élongation. L'effet du réseau de nanotubes vis-à-vis de celui de la matrice (ici polystyrène) n'est pas mesurable mécaniquement. On a donc recours à une mesure de conductivité électrique au cours de la déformation moyennant, là aussi, une adaptation de la cellule de mesure. Le type de résultats est illustré sur la Figure 2.

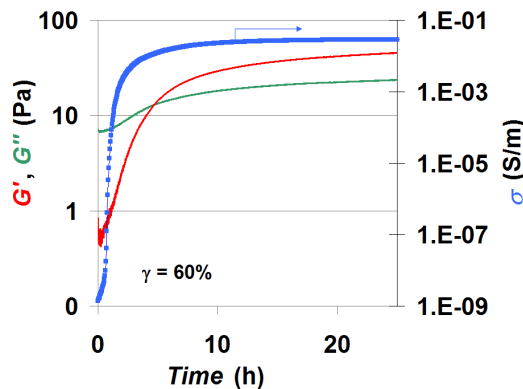


Figure 1 : Variation de la conductivité électrique et du module complexe au cours du temps pour un PDMS chargé à 0.2% de CNT après un pré-cisaillement

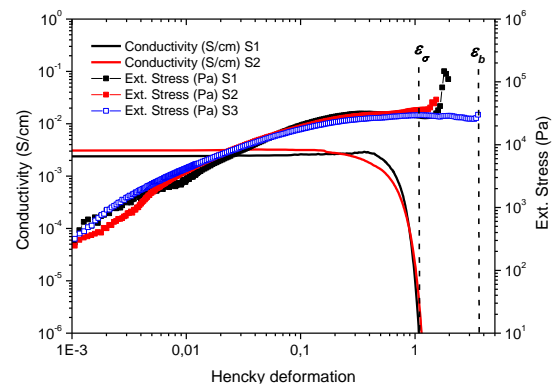


Figure 2 : Mesures de contrainte élongationnelle et de conductivité électrique d'une matrice PS chargée à 0.8 vol% en CNT.