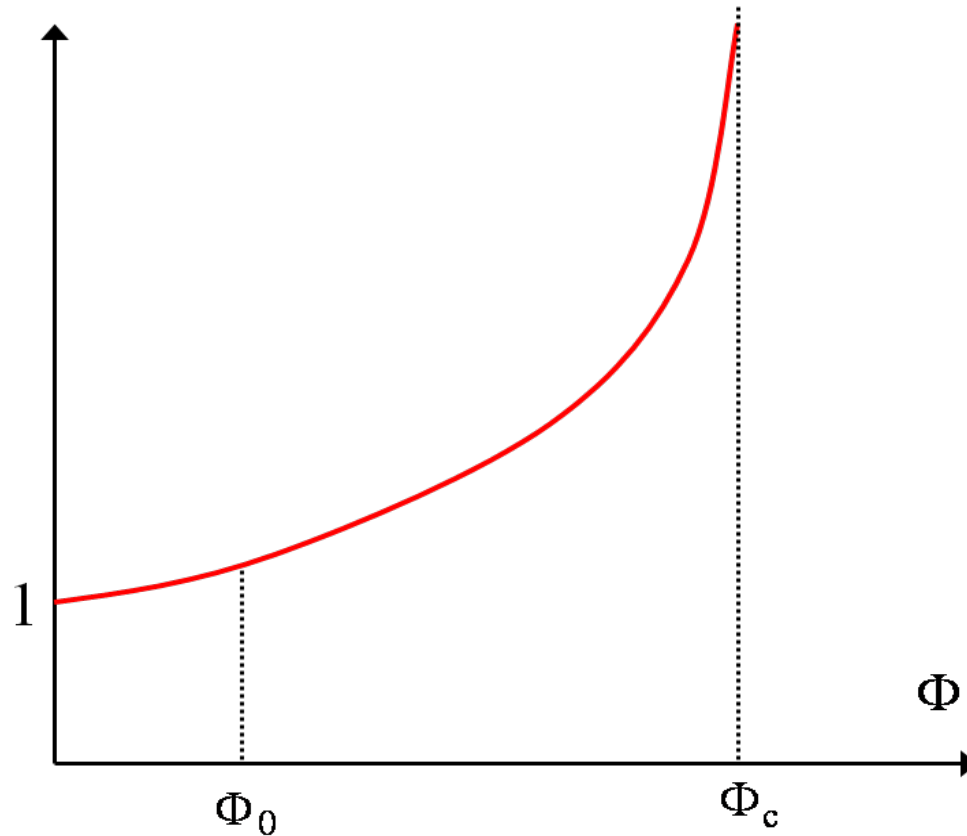


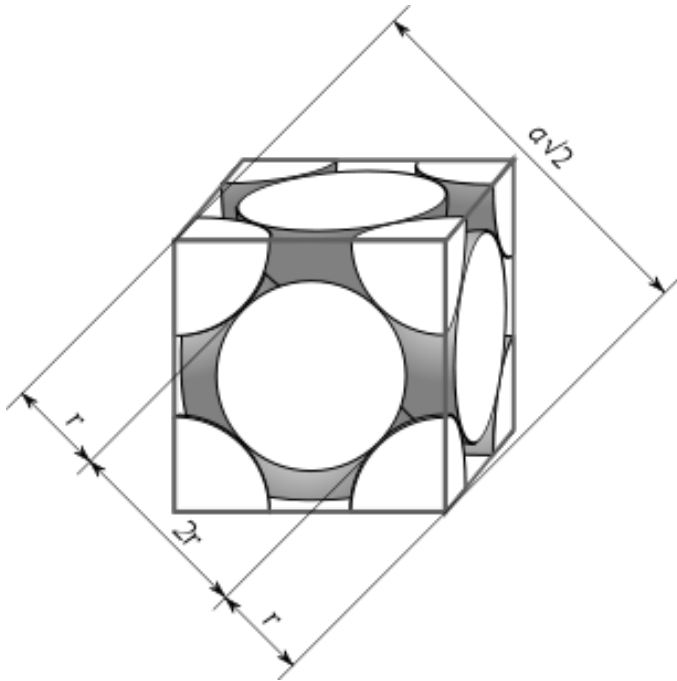
Rhéologie des systèmes dispersés

viscosité relative η_r

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_s}$$



Φ : fraction volumique en particules = rapport entre le volume occupé par les particules et le volume total de la dispersion



Φ_{\max} : fraction volumique maximale
(répartition ordonnée des particules)

Φ_c : fraction volumique maximale aléatoire
(répartition aléatoire des particules)

Domaine des dispersions diluées

Viscosité en fonction de la fraction volumique pour une suspension diluée de particules sphériques indéformables

Relation d'Einstein – Perrin

Pour $\phi \leq 0,03$:

$$\eta = \eta_s(1 + 2,5 \phi)$$

Relation de Batchelor

Pour $\phi \leq 0,10$:

$$\eta = \eta_s(1 + 2,5 \phi + 6,2 \phi^2)$$

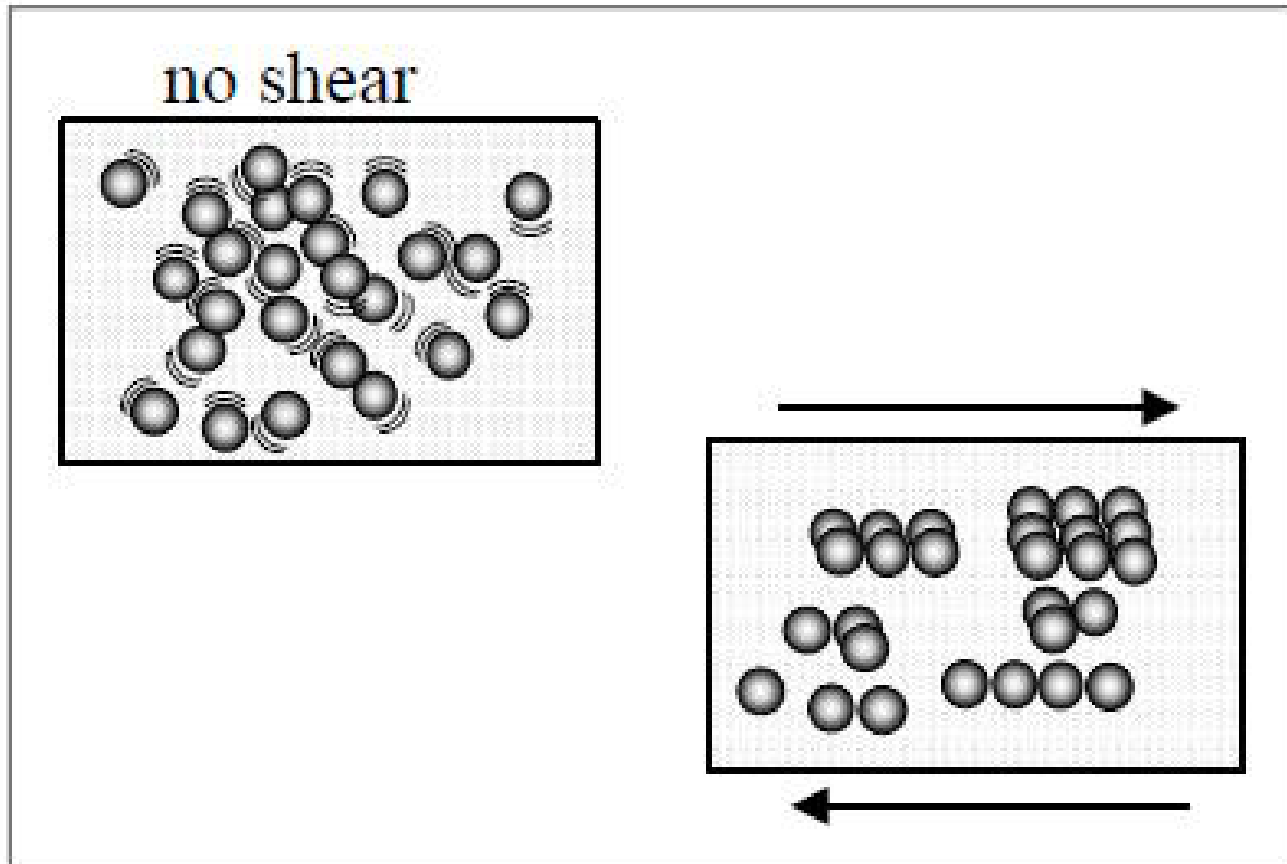
Domaine des émulsions diluées :

Globules dispersées quasi-indépendantes : pas ou peu d'interaction entre les particules

Comportement quasi-newtonien

Domaine des dispersions
moyennement et fortement
concentrées

Structuration en couches des particules lors du cisaillement



Nombre de Péclet : nombre adimensionnel permettant de comparer les effets de cisaillement et les effets d'agitation thermique.

On a :

$$Pe = \frac{\text{cisaillement}}{\text{agitation thermique}} = \frac{\text{temps caractéristique de diffusion brownienne}}{\text{temps caractéristique de cisaillement}} = \frac{t_d}{\dot{\gamma}^{-1}}$$

Soit a le rayon de la particule, η_s la viscosité du solvant, k la constante de Boltzmann et T la température.

Par agitation thermique (donc par diffusion brownienne), la particule va parcourir une distance équivalent à son rayon a en un temps t_d appelé temps de diffusion, distance telle que $a \approx \sqrt{D t_d}$. D'où :

$$a^2 = D t_d$$

Or le coefficient de diffusion s'écrit :

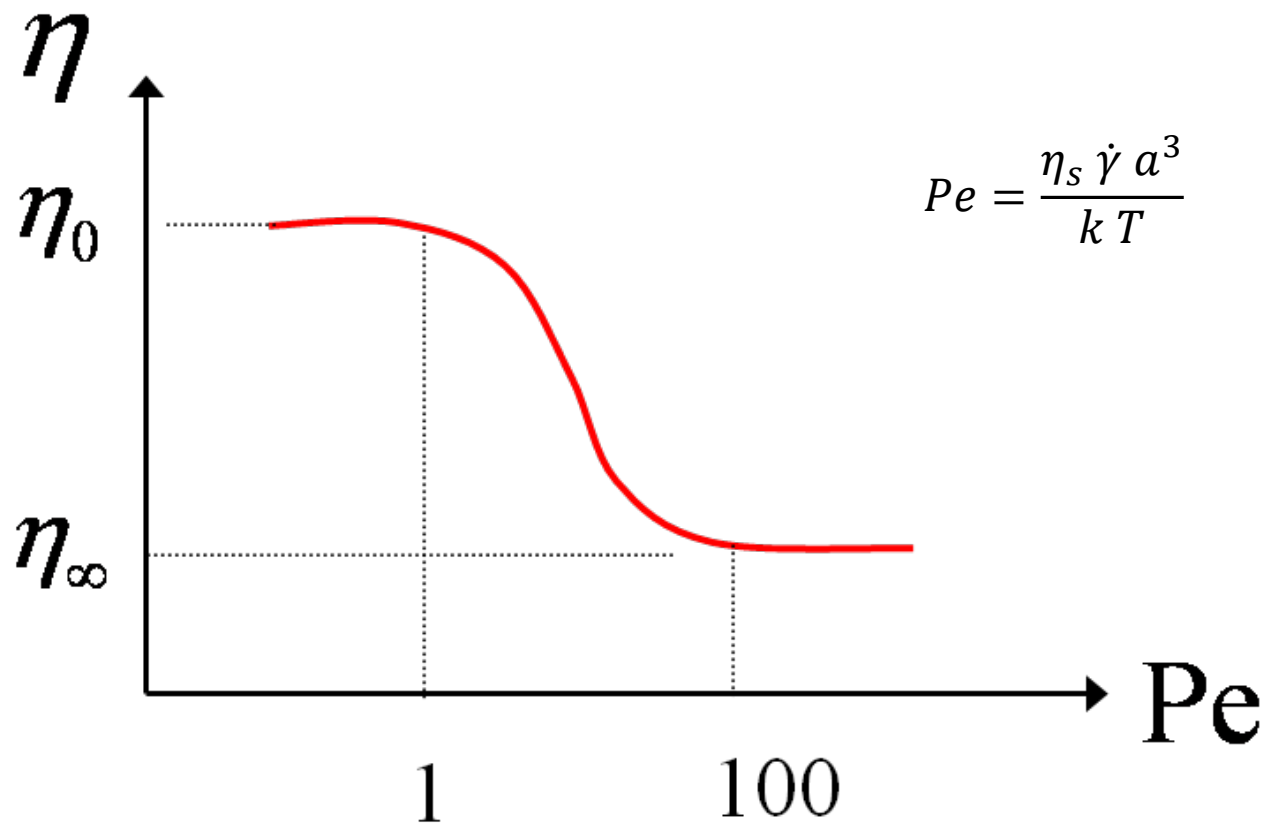
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_s a} \approx \frac{kT}{\eta_s a}$$

D'où :

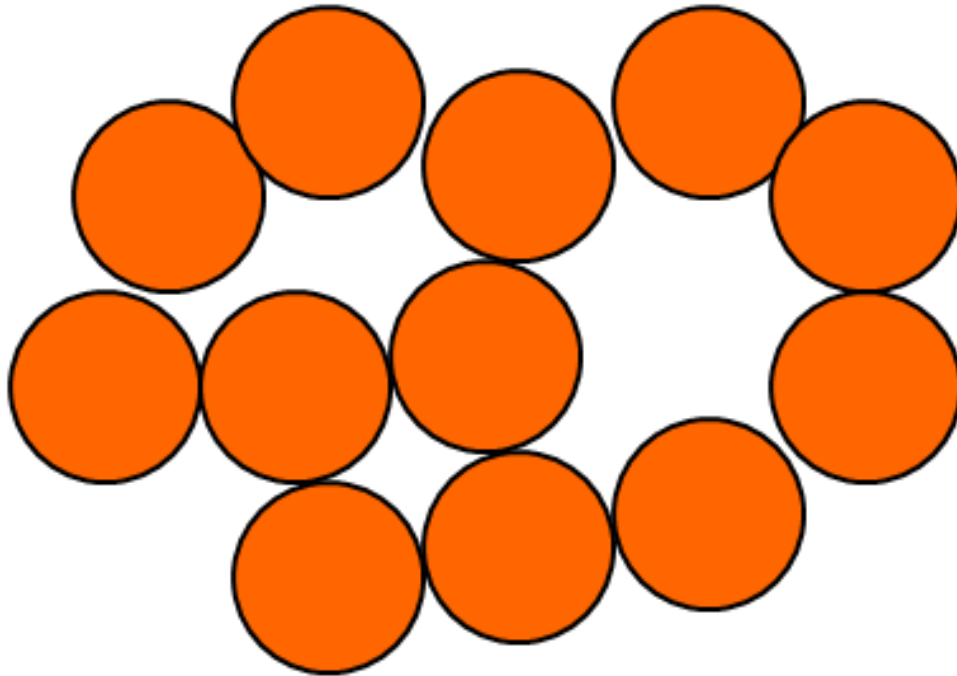
$$a^2 = \frac{kT}{\eta_s a} t_d \quad \text{soit} \quad t_d = \frac{\eta_s a^3}{kT}$$

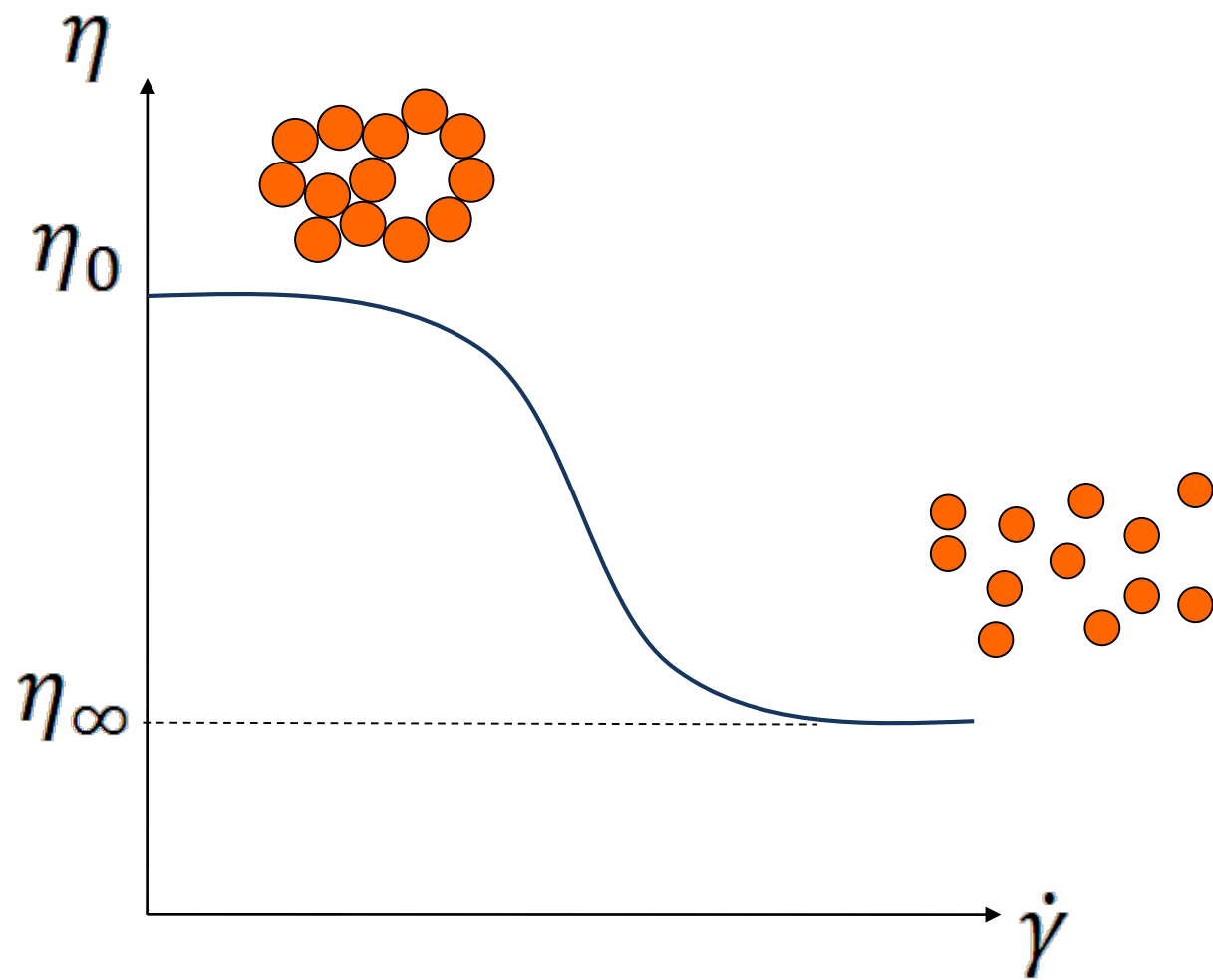
Finalement, on a :

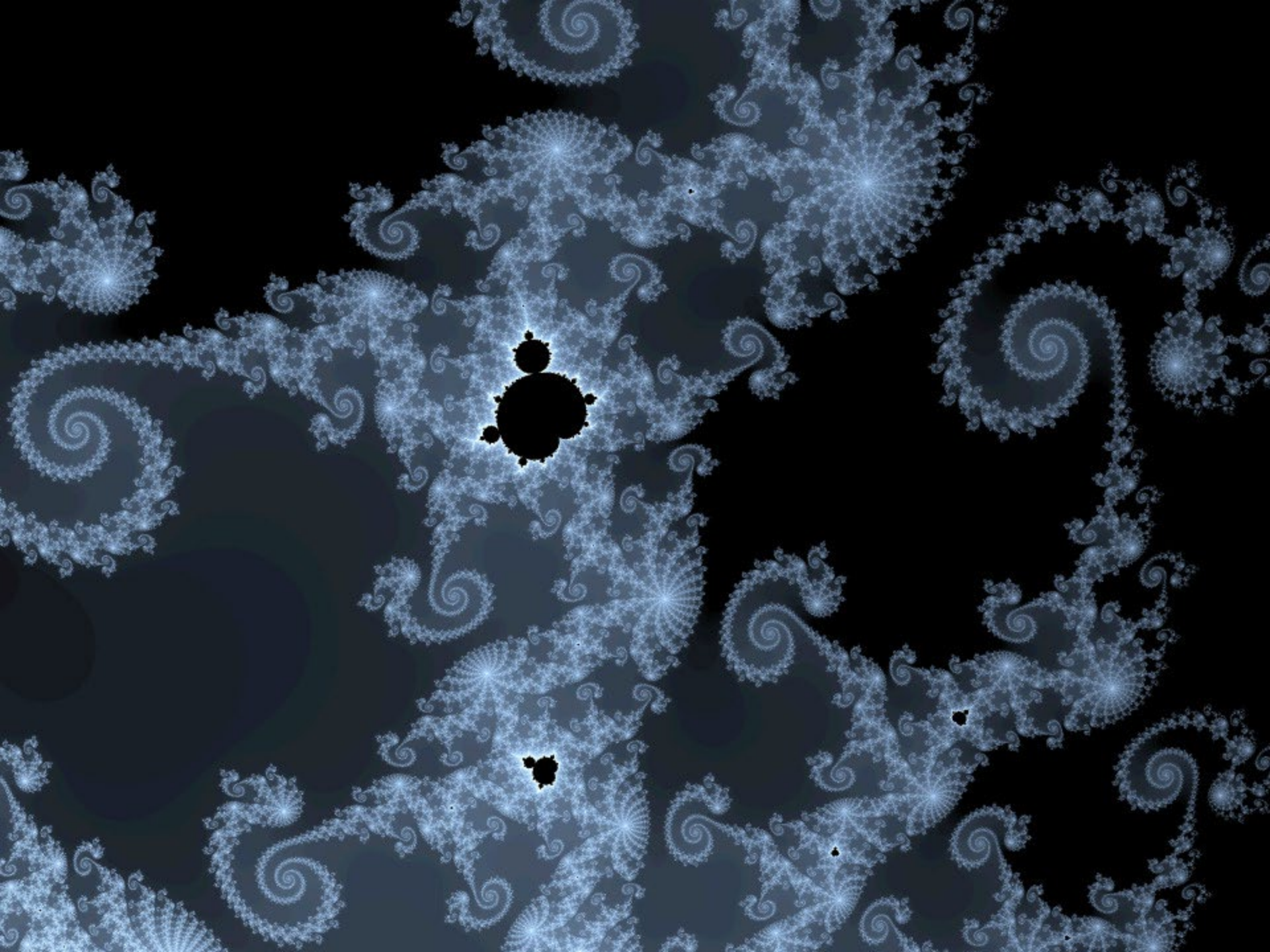
$$Pe = \frac{\eta_s \dot{\gamma} a^3}{kT}$$



Formation d'agrégats de particules









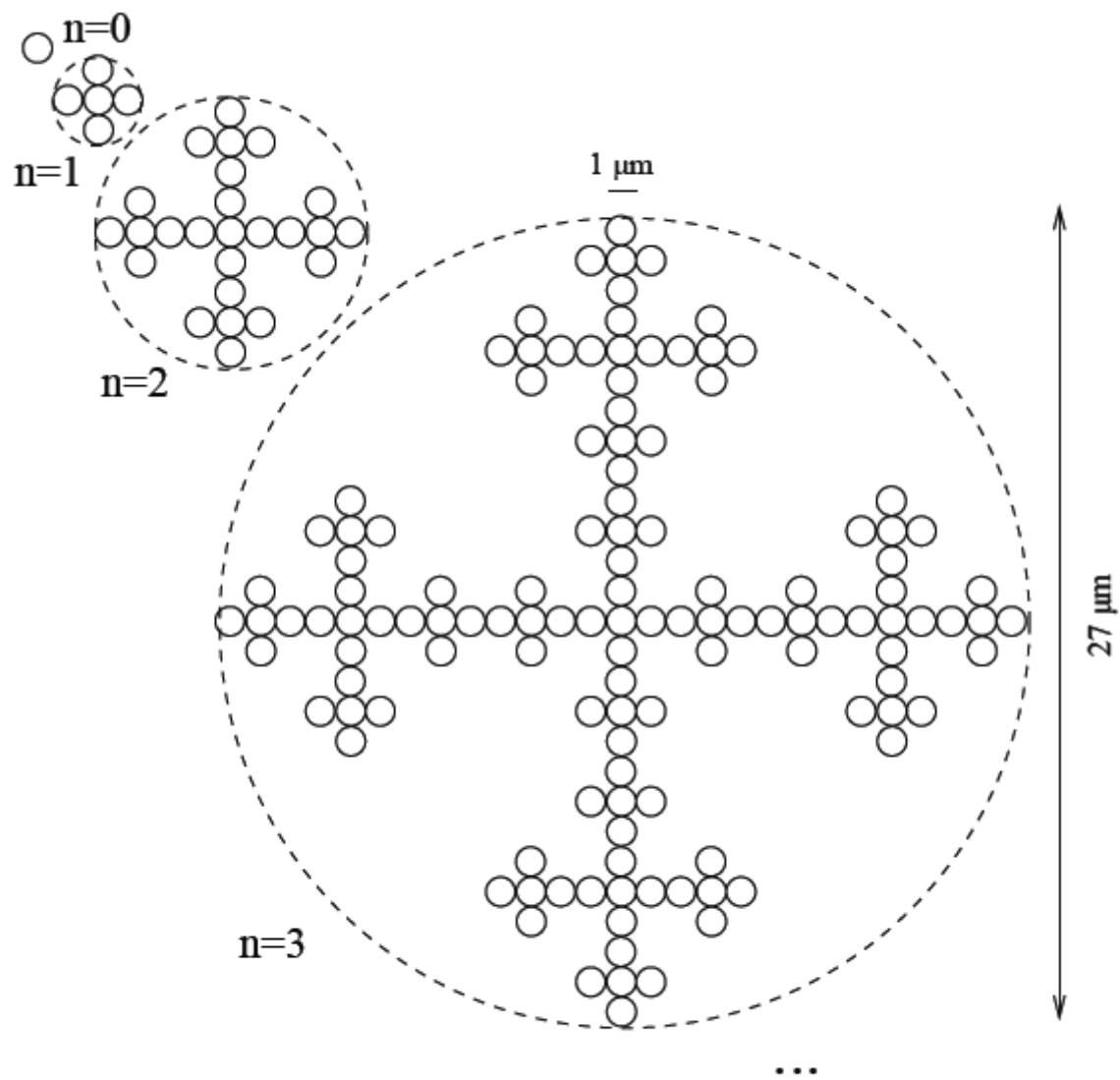
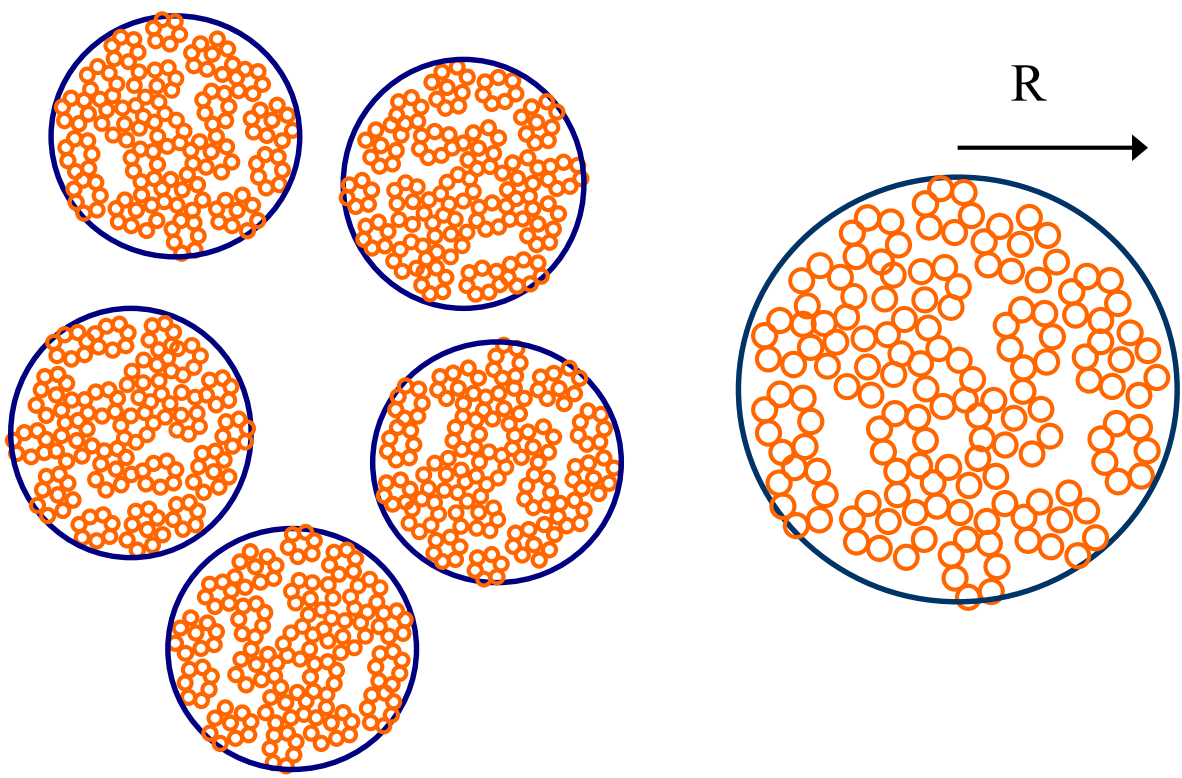
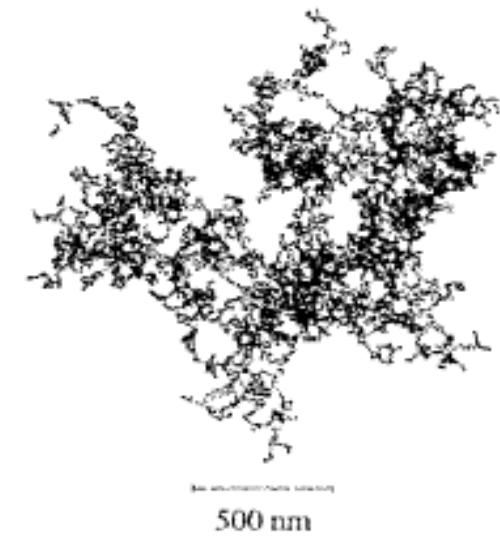
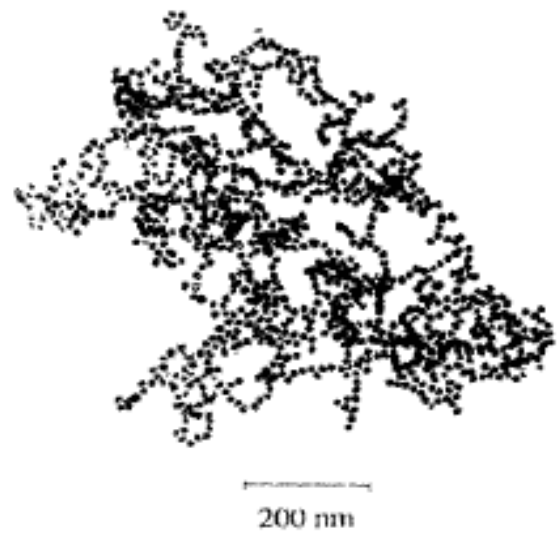
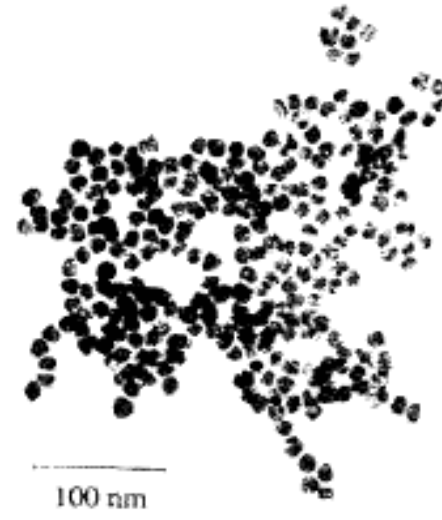
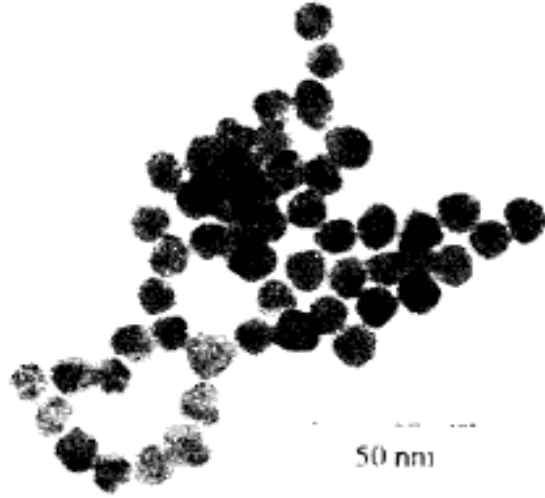


FIG. 2.2 – Construction itérative d'un agrégat de $27 \mu\text{m}$



Amas de particules d'or en solution diluée



Agrégation fractale

Loi de puissance

$$n \approx \left(\frac{R}{a}\right)^D$$

n : nombre de particules

a : rayon des particules

R : rayon des amas de particules

D : dimension fractale ($D = 3$ pour un empilement dense ; $D < 3$: structure ouverte et ramifiée)

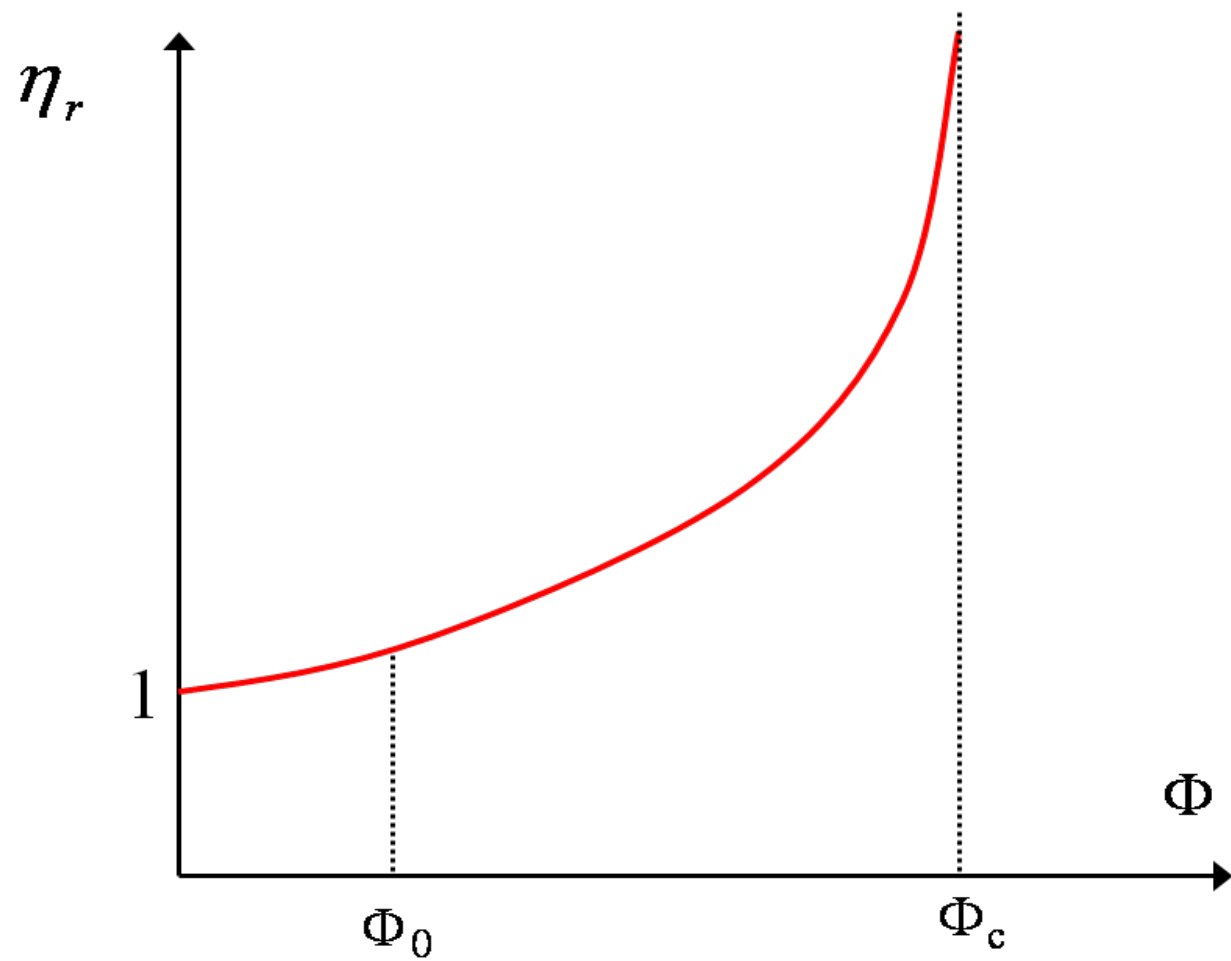
Fraction volumique effective

$$\phi = \phi_0 \left(\frac{R}{a}\right)^{3-D}$$

ϕ fraction volumique effective (donc en tenant compte de la phase continue piégée)

ϕ_0 fraction volumique des particules (sans tenir compte de la phase continue piégée)

Exemple : avec $\phi_0 = 3 \%$, $a = 100 \text{ nm}$, $R = 2 \text{ }\mu\text{m}$ et $D = 2$, on a $\phi = ?$



Modèles d'ajustement pour des suspensions de particules indéformables

Équation de Krieger-Dougherty

$$\eta = \eta_s \left(1 - \frac{\phi}{\phi_c}\right)^{-\alpha\phi_c}$$

ϕ_c fraction volumique aléatoire maximale

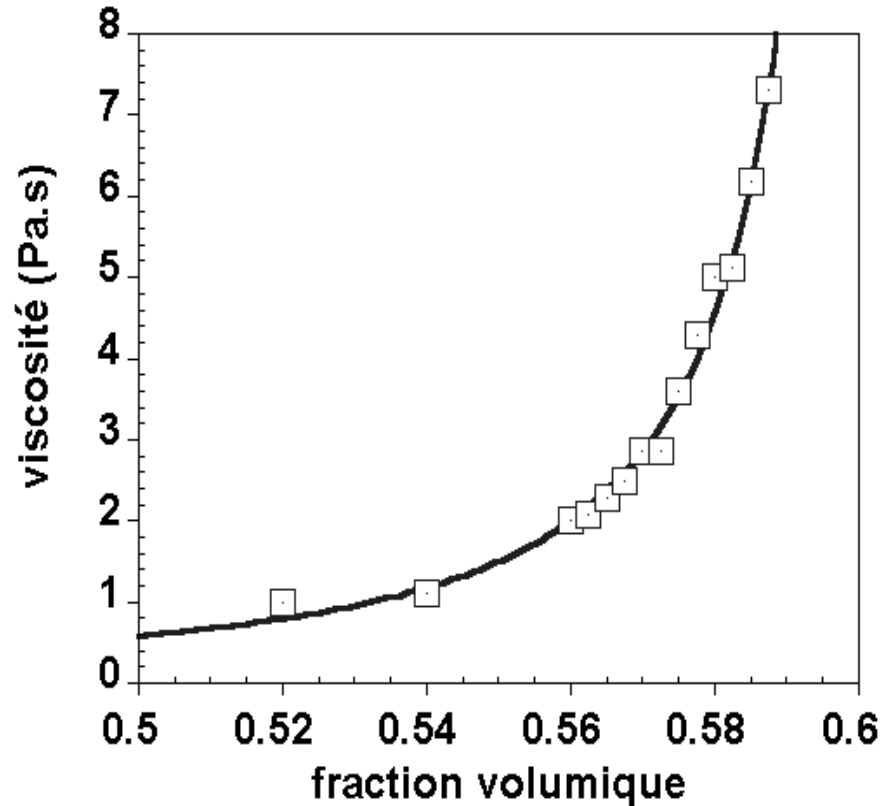
η_s viscosité du solvant

Équation de Mooney

$$\eta = \eta_s \exp\left(\frac{\alpha\phi}{1 - \frac{\phi}{\phi_c}}\right)$$

$\alpha = 2,5$ pour des particules sphériques indéformables

Exemple d'ajustement avec l'équation de Krieger-Dougherty



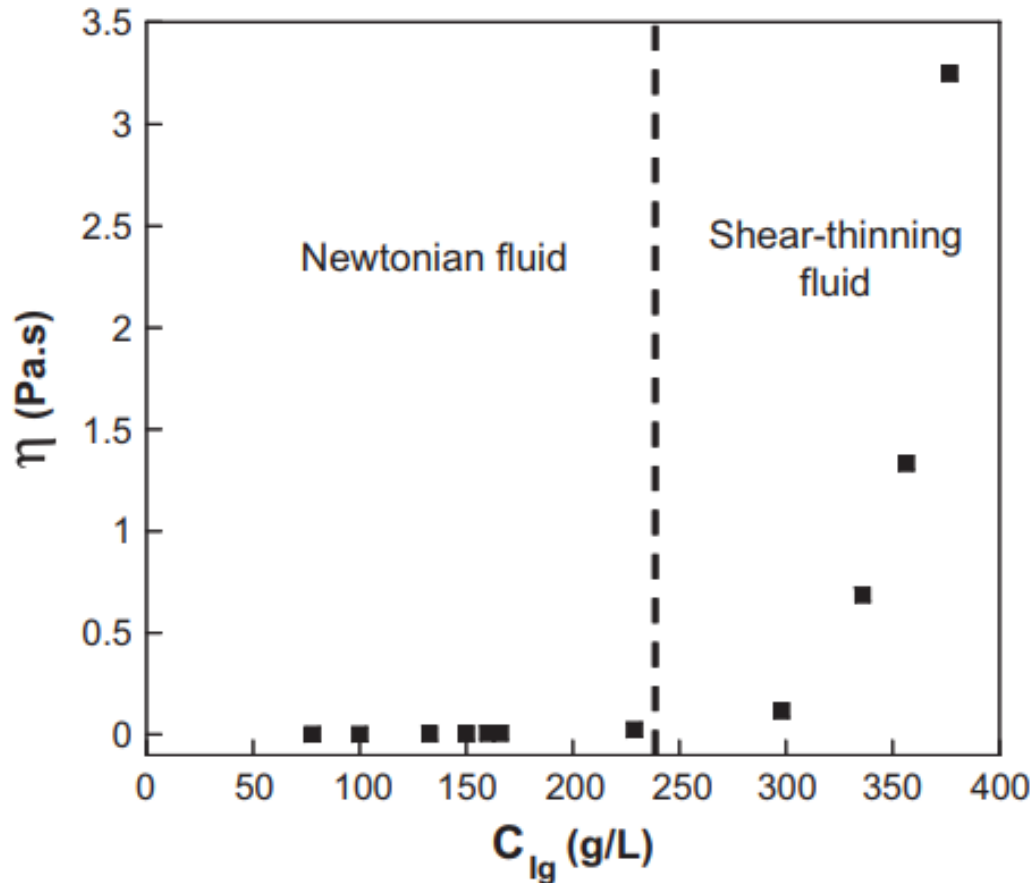
Suspension de billes sphériques de polystyrène de 290 μm de diamètre, immergées dans de l'huile de silicone à 20 mPa.s.

L'ajustement donne $\phi_m = 60,8 \pm 0,1\%$.

Example of polyclonal IgG solutions

Rheological and syringeability properties of highly concentrated human polyclonal immunoglobulin solutions

Burckbuchler and al. (2010), Eur. J. Pharm. Bio 76, 351-356



Values in the shear-thinning region determined in the first Newtonian regime (low shear stress)

Fig. 3. IgG viscosity variations as a function of IgG concentration.

Example of polyclonal IgG solutions

Solutions of globular proteins behave as concentrated suspensions of hard spheres

Generalised Mooney equation:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{[\eta]c}{1 - \frac{K}{S}[\eta]c}\right)$$

with η_r relative viscosity, η suspension viscosity, η_s solvent viscosity, c concentration. We have:

$$\eta_r = \eta / \eta_s$$

and the intrinsic viscosity $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{c} \frac{1}{\eta_s}$$

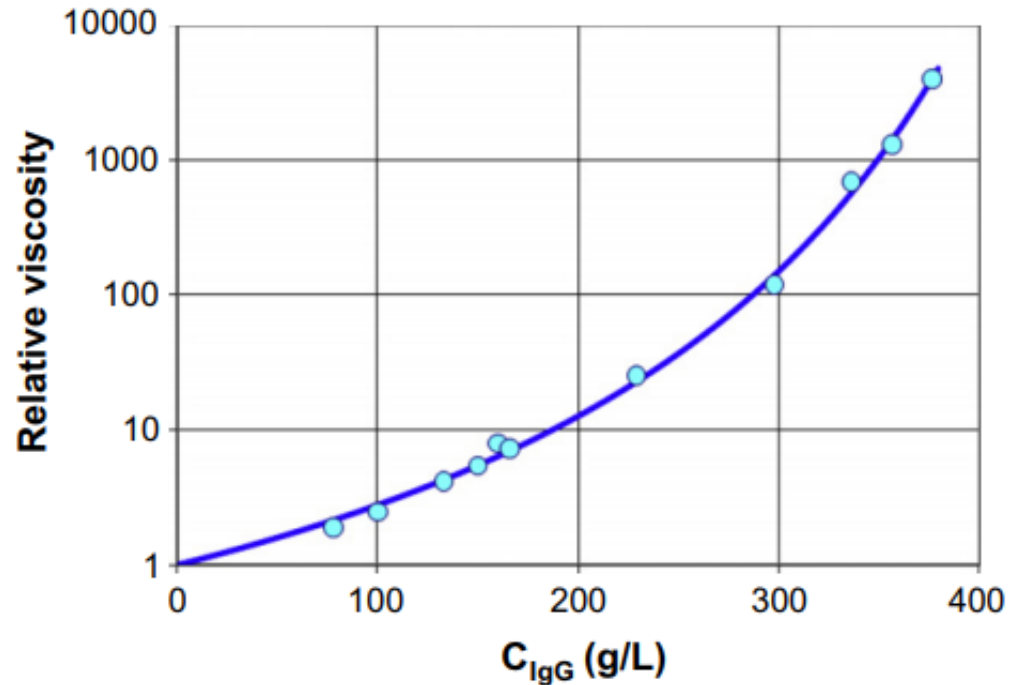


Fig. 4. Variations of the IgG relative viscosity as a function of IgG concentration. The solid line is the result of the Mooney fit.

For hard spheres:

$$S = 2,5$$

$$K = 1.35 = 1/\phi_{\max}$$

(For non-spherical objects:

$$S > 2,5)$$

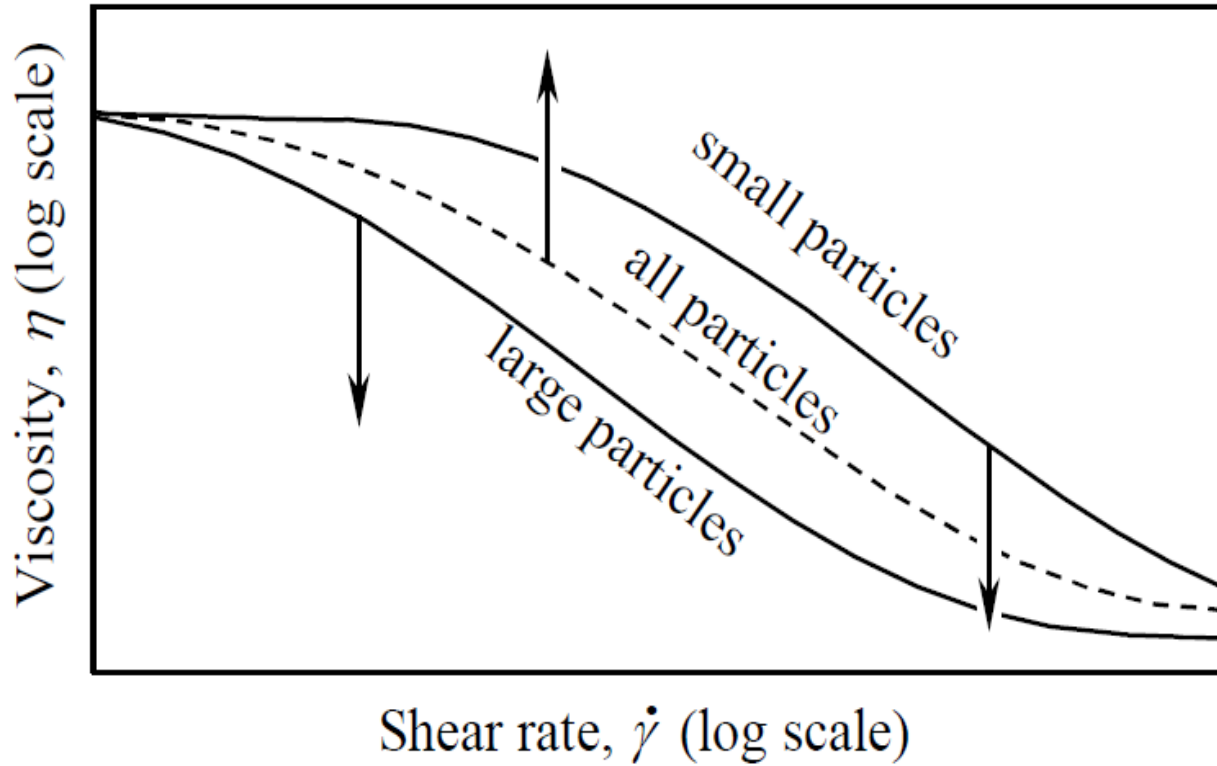
$$R_h = \left(\frac{3M[\eta]}{10\pi N_a}\right)^{1/3}$$



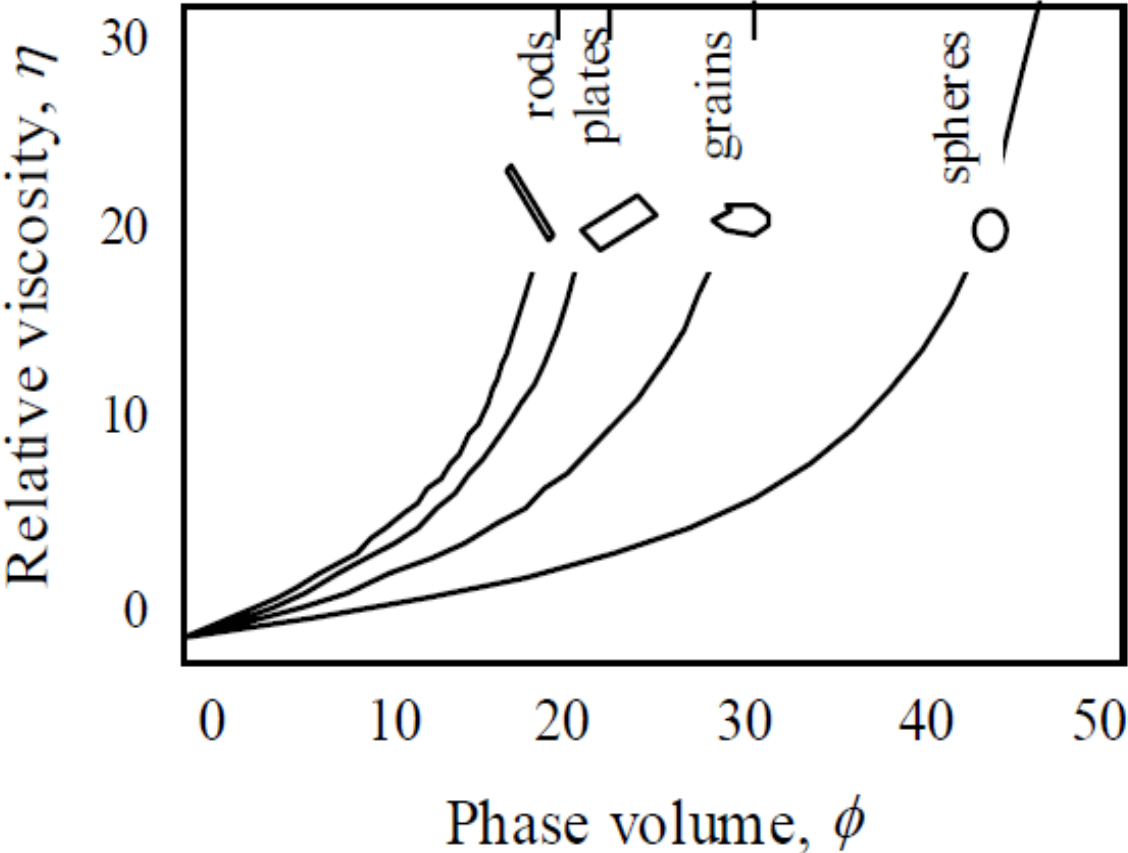
$R_h = 5.9$ nm
good agreement
with DLS

Effet de la taille des particules
(à Φ constant)

Pećlet number (log scale) $Pe = \frac{\eta_s \dot{\gamma} a^3}{kT}$

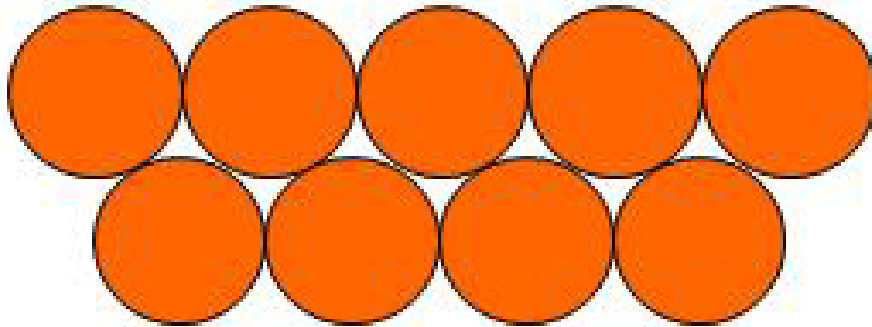


Effet de la forme des particules

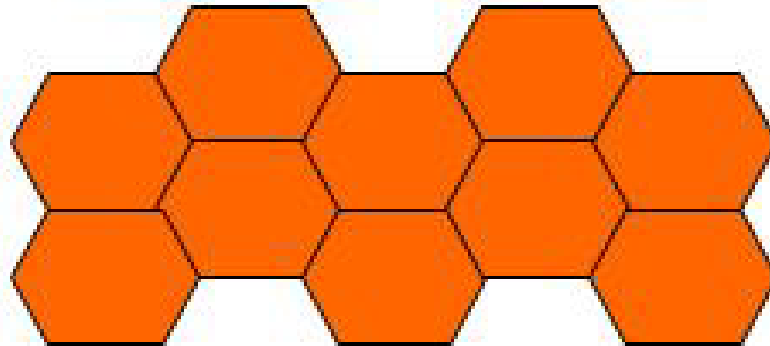


Étude rhéologique des émulsions

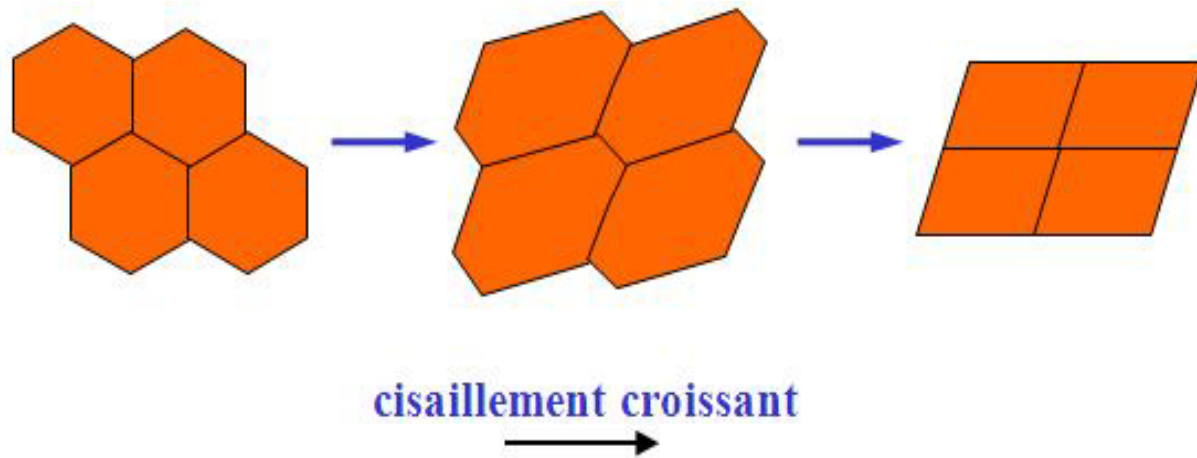
$$\phi = 0,74$$



$$\phi \approx 1$$



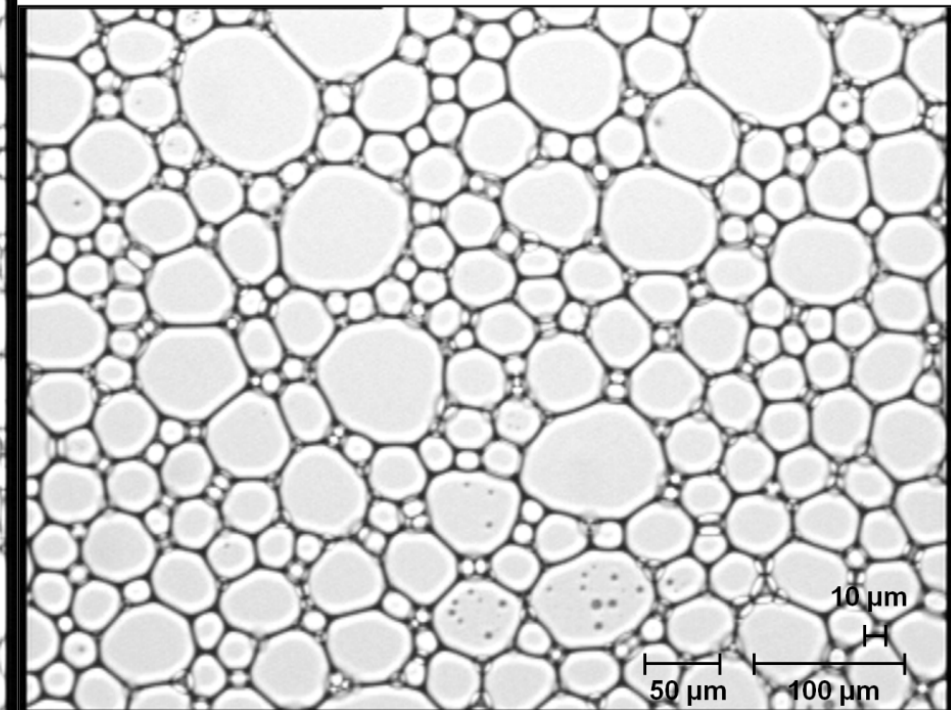
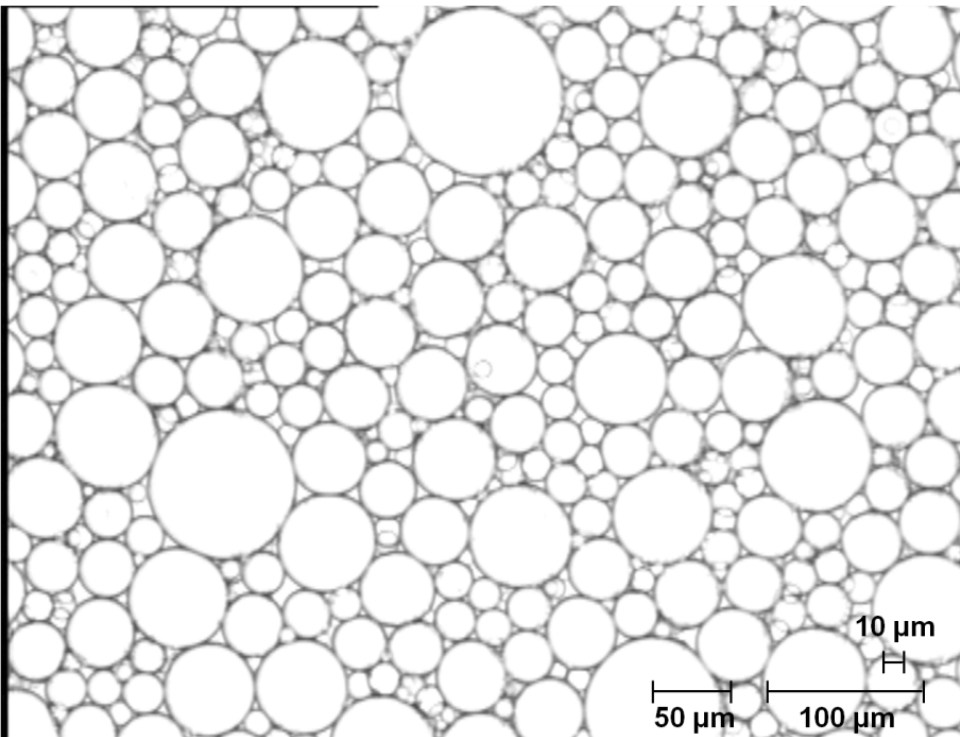
Pour une émulsion très concentrée ($\phi \approx 1$), sous un cisaillement croissant (d'après Princen) :



Modèle de Princen :

$$\tau = \tau_c + K \sqrt{\dot{\gamma}}$$

Émulsion H/E (huile dans eau)



Nombre capillaire

$$Ca = \frac{\text{cisaillement}}{\text{capillarité}}$$

$$Ca = \frac{\tau}{\tau_{\text{cohésion}}}$$

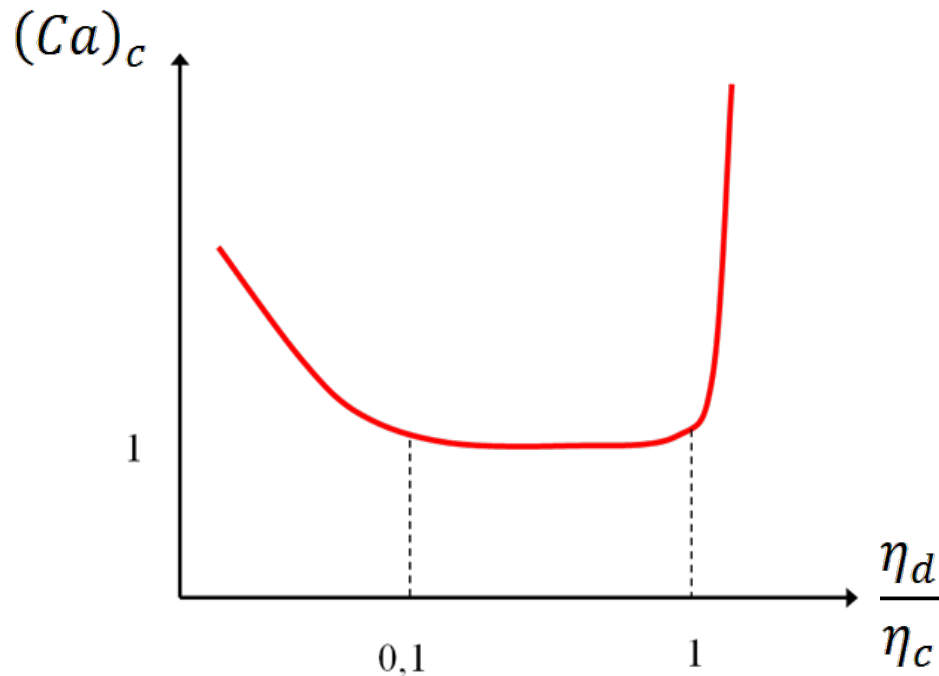
$$Ca = \frac{\tau d}{\sigma}$$

► Il y a rupture du globule pour $Ca > Ca_c$.

Le nombre capillaire critique Ca_c dépend du rapport $\frac{\eta_d}{\eta_c}$, c'est-à-dire du rapport entre la viscosité de la phase dispersée et celle de la phase continue.

► Pour une émulsion diluée, $\eta \approx \eta_c$, et donc : $Ca = \frac{\eta \dot{\gamma} d}{\sigma} \approx \frac{\eta_c \dot{\gamma} d}{\sigma}$

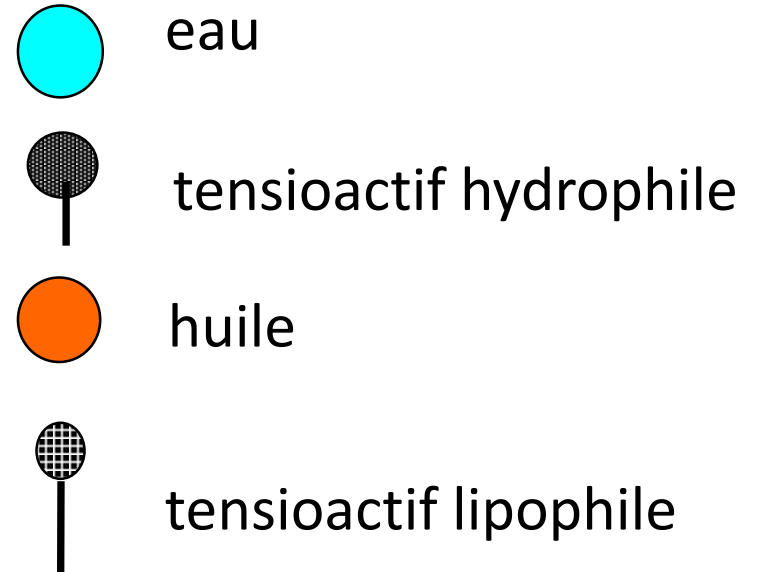
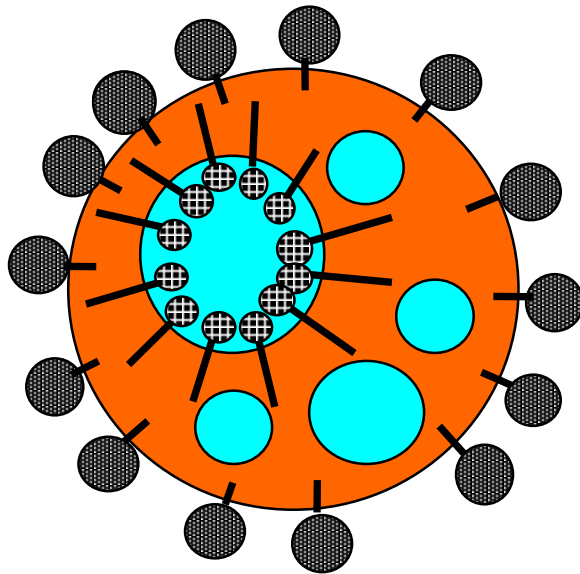
Nombre capillaire critique Ca_c en fonction du rapport $\frac{\eta_d}{\eta_c}$



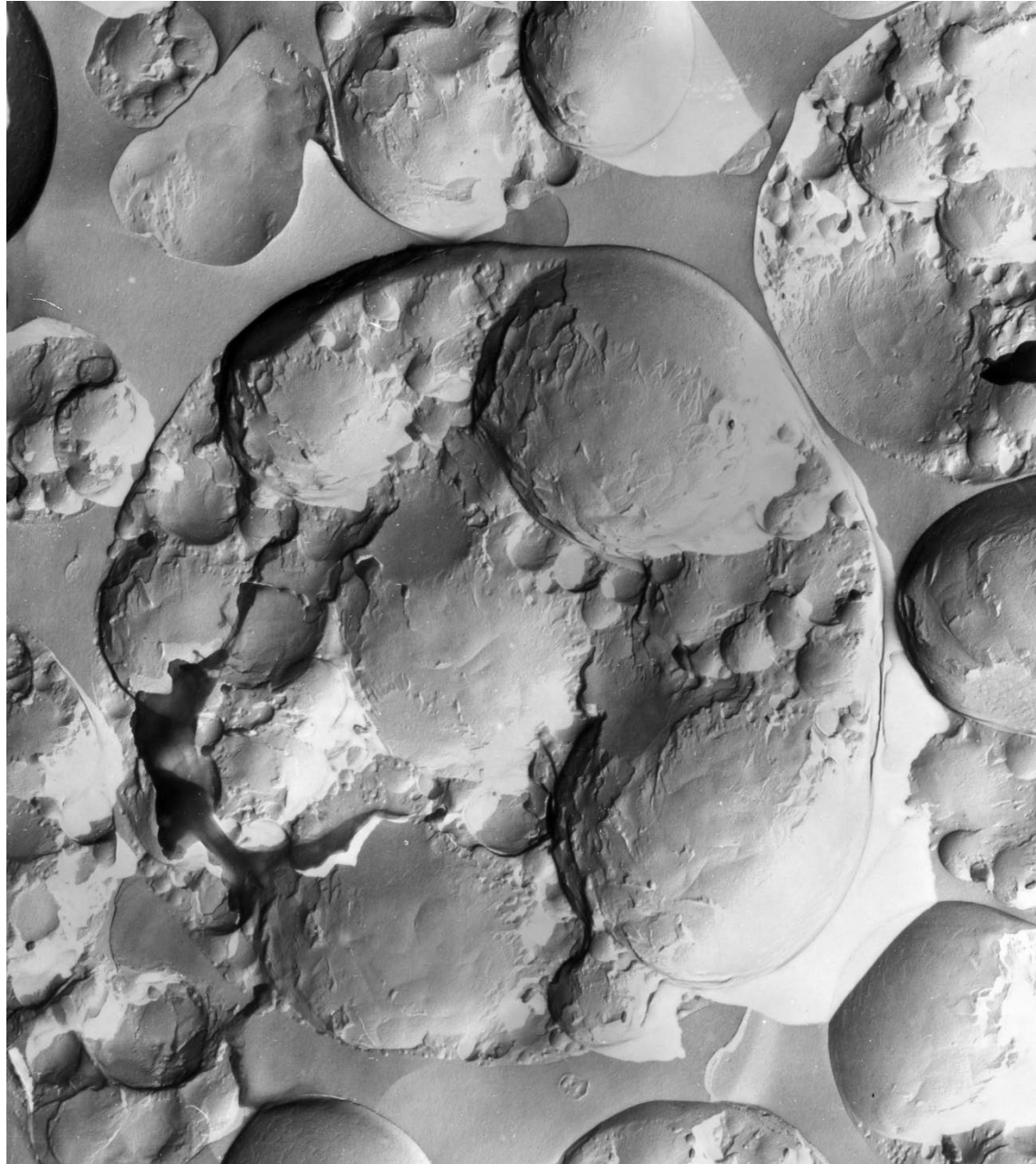
Exemple : avec une émulsion diluée telle que $Ca_c = 1$, $d = 10 \mu\text{m}$, $\sigma = 10 \text{ mN/m}$ et $\dot{\gamma} = 10^3 \text{ s}^{-1}$, quelle condition doit remplir η_c pour avoir une fragmentation des gouttelettes ?

Si $\frac{\eta_d}{\eta_c} > 1$ (viscosité des gouttelettes plus grande que celle de la phase continue), il sera très difficile de casser les gouttelettes. D'où la nécessité d'épaissir la phase externe, par exemple par un polymère hydrophile (types carbomer ou poloxamer)

Exemple de suivi de l'évolution d'une émulsion : cas des émulsions multiples



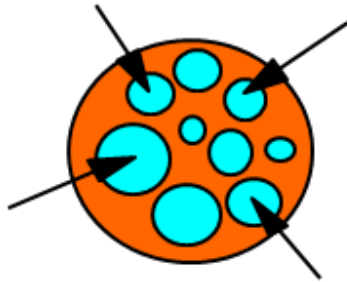
**Cliché d'une émulsion multiple W/O/W
après cryofracture**



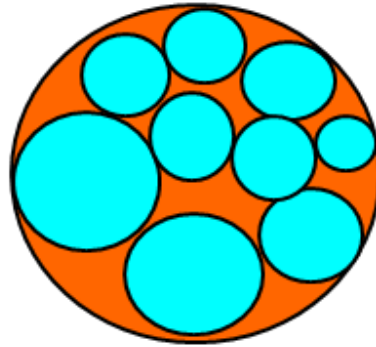
**Cliché d'une émulsion multiple W/O/W
par microscopie à balayage**



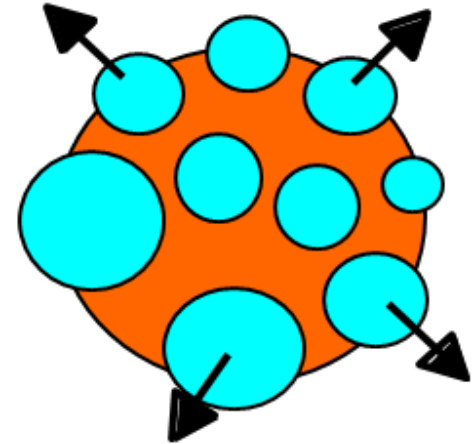
Cinétique de gonflement/rupture
(swelling/breakdown kinetics)



Etat initial

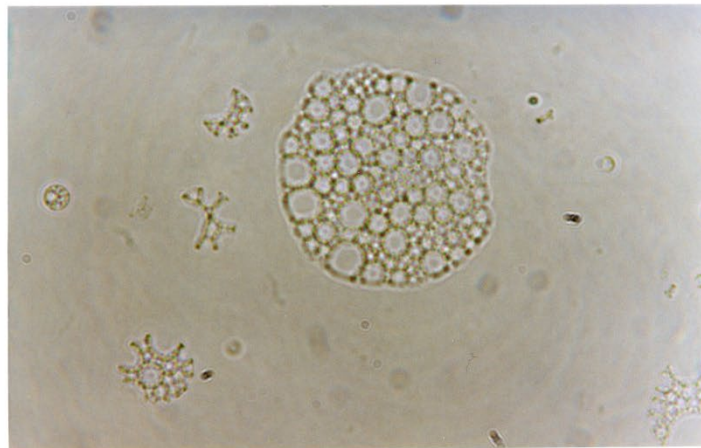


Gonflement

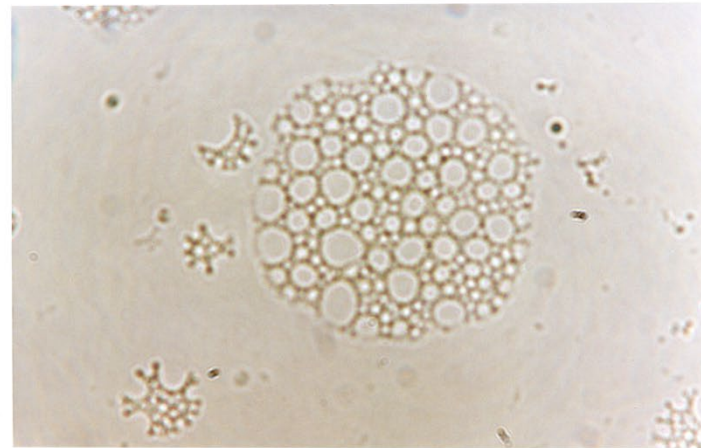


Rupture

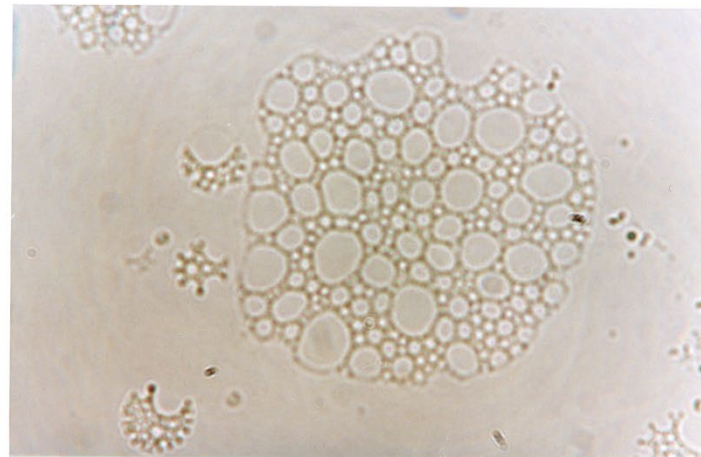
**Juste après
dilution**

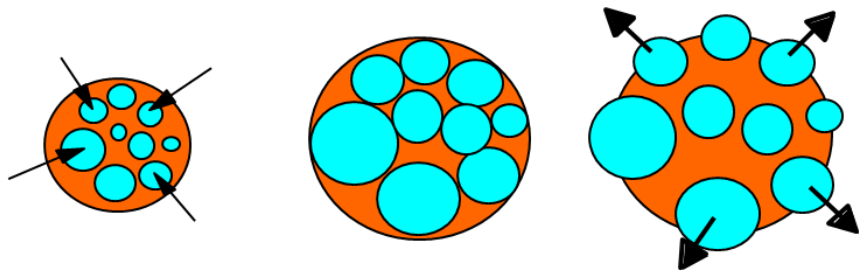


**4 heures après
dilution**



**7 heures après
dilution**





Etat initial

Gonflement

Rupture

Viscosité (Pa.s)

