

Procédés

Microrhéologie passive : mesure sans contact des propriétés viscoélastiques au cours d'une gélification

Par Christelle Tisserand, Mathias Fleury, Pascal Bru, Laurent Brunel, Gérard Meunier

Société Formulaction, 10 impasse Borde Basse, 31240 L'Union, France

Contact : tisserand@formulaction.com

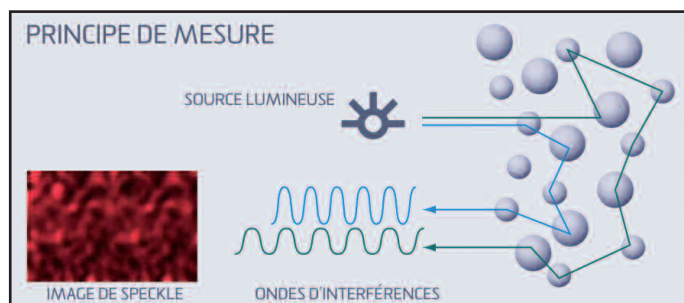
Une nouvelle technique de microrhéologie passive pour l'étude des propriétés de la microstructure de la matière molle comme les émulsions, les suspensions, les polymères en solution, les colloïdes, les gels, les mousses, est présentée. La mesure de microrhéologie est basée sur la technique optique dite de spectroscopie d'onde diffusante (DWS) en mode « multispeckle » (MS-DWS) qui relie la dynamique de la figure de speckle à celle des particules ayant contribué à la diffusion de la lumière, et permet de remonter à la viscoélasticité du produit.

Les propriétés viscoélastiques sont des paramètres rhéologiques clés car ils décrivent différentes propriétés de la matière molle telles que la consistance, la capacité d'étalement, la tenue du produit, ou la stabilité physique. Il apparaît donc crucial de caractériser le comportement rhéologique en utilisant des techniques adaptées.

La microrhéologie est un nouveau domaine de la rhéologie qui étudie le comportement viscoélastique de produits tels que les émulsions, les suspensions, les gels ou les dispersions colloïdales à l'échelle micrométrique. La technique optique utilisée pour appliquer la microrhéologie consiste à mesurer le déplacement quadratique moyen des particules (ou gouttes ou fibres... contenues dans le matériau) qui est directement relié aux propriétés visqueuse et élastique de la matière molle. Cette technique permet d'analyser un produit au repos (à cisaillement nul), la mesure est sans contact (le produit n'est pas dénaturé), le même produit (même échantillon) peut être analysé dans le temps.

Montage expérimental

La technique présentée dans ce travail est basée sur celle appelée Spectroscopie en Onde Diffusée (DWS, Diffusing Wave Spectroscopy), une extension de la Diffusion Dynamique de la lumière (DLS, Dynamic Light Scattering) adaptée aux milieux concentrés et opaques. La DLS est une méthode bien connue pour suivre le mouvement Brownien de particules dans un milieu dilué pour déterminer leur taille. Dans la mesure en DWS (Multi Speckle-DWS, MS-DWS dans ce cas), un faisceau laser cohérent est injecté dans l'échantillon contenant des particules qui diffusent la lumière (particules, gouttelettes, fibres...). La lumière est rétro-diffusée par l'échantillon qui diffuse, donnant des franges d'interférences entre les rayons lumineux ayant aléatoirement diffusé dans l'échantillon (Fig. 1). L'image d'interférence, appelée image de « speckle », est détectée par un détecteur multi-pixels. Si la micro-structure diffusante



▲ Figure 1 : Principe de mesure.

à une activité dynamique, le mouvement des diffuseurs (résultant de l'énergie thermique $k_b T$ avec k_b la constante de Boltzmann, et T la température) induit des fluctuations temporelles de grains de l'image de speckle. Un algorithme breveté permet d'analyser les fluctuations de cette image de speckle et de déterminer la mobilité des diffuseurs en terme de vitesse et de déplacement qui est directement reliée aux propriétés viscoélastiques du produit. La technique de MS-DWS permet la mesure de la viscoélasticité des échantillons par la méthode de microrhéologie présentée dans le paragraphe suivant.

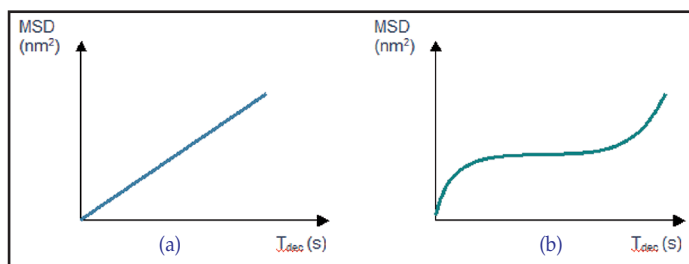
Microrhéologie

La microrhéologie consiste à utiliser des particules micrométriques pour mesurer la déformation locale d'un échantillon résultant d'une contrainte appliquée ou de l'énergie thermique ($k_b T$). Quand les mesures de microrhéologie sont réalisées en appliquant une contrainte extérieure pour déplacer les particules (pinces optiques, champs magnétique), la méthode est appelée *microrhéologie active*. Quand elles sont réalisées en mesurant le déplacement des particules par agitation thermique, c'est à dire le mouvement brownien, la méthode est appelée *microrhéologie passive*.

L'appareil d'analyse utilisé pour réaliser ce travail est basé sur l'approche passive de la microrhéologie. La mesure est effectuée au repos pour l'échantillon car aucune action mécanique ou contrainte extérieure n'est appliquée. Seule l'énergie thermique entraîne le déplacement des particules avec une énergie 10^{12} fois plus petite que la contrainte mécanique macroscopique appliquée par un rhéomètre en analyse oscillatoire.

Le traitement des images de speckle (Montage expérimental), par un algorithme breveté, permet le tracé du déplacement quadratique moyen (Mean Square Displacement MSD) des particules en fonction du temps de décorrélation. Le temps de décorrélation est l'échelle de temps d'observation du produit : sur des temps courts, la particule sonde la partie solide du produit (élasticité) et sur des temps longs, sa partie liquide (viscosité).

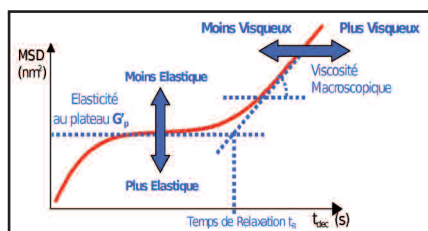
Le mouvement brownien est diffusif et non balistique ; les particules ne bougent donc pas dans une direction préférentielle mais partout aléatoirement dans l'espace disponible. Le déplacement est par conséquent mesuré comme une distance au carré (nm^2). Le déplacement est moyen car, en une mesure, est suivi le déplacement de plusieurs particules.



▲ Figure 2 : (a) Produit visqueux. (b) Produit viscoélastique.

La figure 2a présente la forme typique de la courbe de MSD pour un produit purement visqueux : la courbe de MSD évolue linéairement en fonction du temps de décorrélation car les particules se déplacent librement dans le produit.

La figure 2b donne l'allure typique de la courbe de MSD pour un produit viscoélastique (émulsion concentrée, polymère en solution avec des particules diffusantes...). Sur les temps courts d'observation, les diffuseurs (particules, ...) se déplacent librement dans la phase continue. Ensuite, ils sont bloqués par leurs voisins (ou polymère, fibres), et la courbe de MSD atteint un plateau. Ce plateau est caractéristique de la présence d'élasticité dans le produit. Plus le plateau élastique est bas (déplacements courts), plus le réseau est resserré, et plus le comportement élastique est fort. À des temps d'observation plus longs, les diffuseurs sont capables de trouver un chemin pour sortir des « cages » formées par les particules voisines ou les polymères et le MSD croît de nouveau comme pour un produit visqueux. Cette partie de la courbe est caractéristique de la viscosité macroscopique, car elle correspond à la vitesse des particules dans le produit.



◀ Figure 3 : Courbe de MSD.

► Figure 4 : Courbes de MSD (a = gélatine 160 blooms, b= gélatine 280 blooms).

En conclusion pour cette partie, la courbe de MSD est la signature de la viscoélasticité du produit analysé (Fig. 3) :

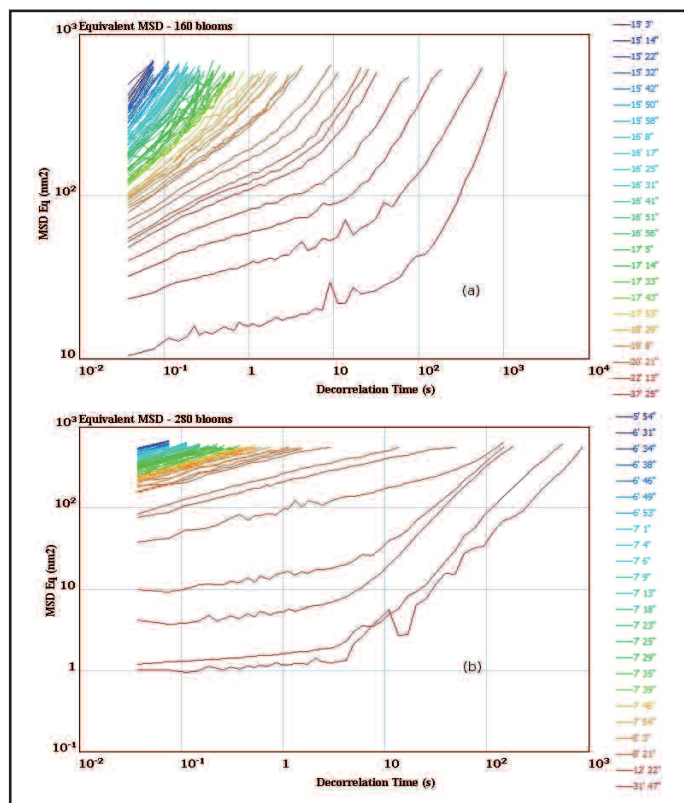
- plus le plateau élastique est bas, plus l'élasticité est grande (donnée par le facteur d'élasticité) ;
- plus la remontée visqueuse apparaît sur des temps de décorrélation longs, plus la viscosité macroscopique est élevée ;
- le temps de relaxation lié à l'élasticité et la viscosité est déterminé graphiquement.

Exemple d'application : gélification

Les gels structurés sont des produits qui sont de plus en plus présents dans de nombreux domaines d'application tels que l'agroalimentaire, la pharmacie, la cosmétique, les peintures, etc. En effet, ils permettent de contrôler les propriétés d'usage telles que la libération contrôlée de composants, la tenue du produit, la texture, les propriétés d'étalement, etc.

La force des gels peut varier énormément selon l'application. Par exemple, des gels plutôt faibles sont utilisés comme stabilisants dans les boissons, alors que des gels plutôt forts sont utilisés pour l'industrie des peintures (pour les peintures sans coulure par exemple). Ainsi, il est important de contrôler les processus de gélification en temps direct.

Dans cet exemple, deux types de gélatines sont utilisés, avec des forces de gel différentes (différents blooms : plus la gélatine a de blooms, plus la structure du gel est forte). Les échantillons sont préparés en chauffant de l'eau (dans laquelle sont dispersées des particules de TiO_2 (0,1 % en masse)) et en ajoutant la gélatine. Les mesures démarrent quand les échantillons sont chauds et la formation de la structure est suivie pendant le refroidissement avec Rheolaser LAB.



Courbes de MSD

Les courbes de MSD (Fig. 4) donnent une première indication sur les propriétés viscoélastiques des produits et sur leur évolution au cours du refroidissement. Ces courbes évoluent (les premières sont bleues, puis vertes, et les dernières rouges) en fonction du temps de gélification. Le déplacement des courbes vers la droite indique une augmentation de la viscosité, et, vers le bas, une augmentation de l'élasticité.

Au début de l'analyse, le MSD en fonction du temps de decorrelation augmente linéairement correspondant à un échantillon fluide (pas de plateau élastique). Ensuite, pour les deux échantillons, un plateau est observé entre 10^{-1} et 10 s (temps de decorrelation). Ce plateau apparaît après 25 min pour l'échantillon a et 12 min pour l'échantillon b. La longueur du plateau augmente montrant que la gélatine est solide sur une large gamme de temps (gamme de fréquence), et le niveau du plateau diminue au cours de la gélification, le gel devient de plus en plus fort.

Notons que le niveau du plateau final est plus bas pour la gélatine la plus forte ($0,8 \text{ nm}^2$ contre 10 nm^2), montrant un caractère plus élastique (plus le niveau du plateau est bas, plus le réseau de polymère est resserré).

Élasticité

Le facteur d'élasticité est mesuré au cours de la gélification (Fig. 5). L'élasticité augmente plus tôt pour la gélatine la plus forte (seulement après 6 min de refroidissement, alors qu'elle augmente après 15 min dans l'autre échantillon). Le facteur d'élasticité est 15 fois plus grand pour la gélatine la plus forte durant tout le processus de gélification jusqu'à l'équilibre final.

Élasticité et taille de maille du réseau de polymère

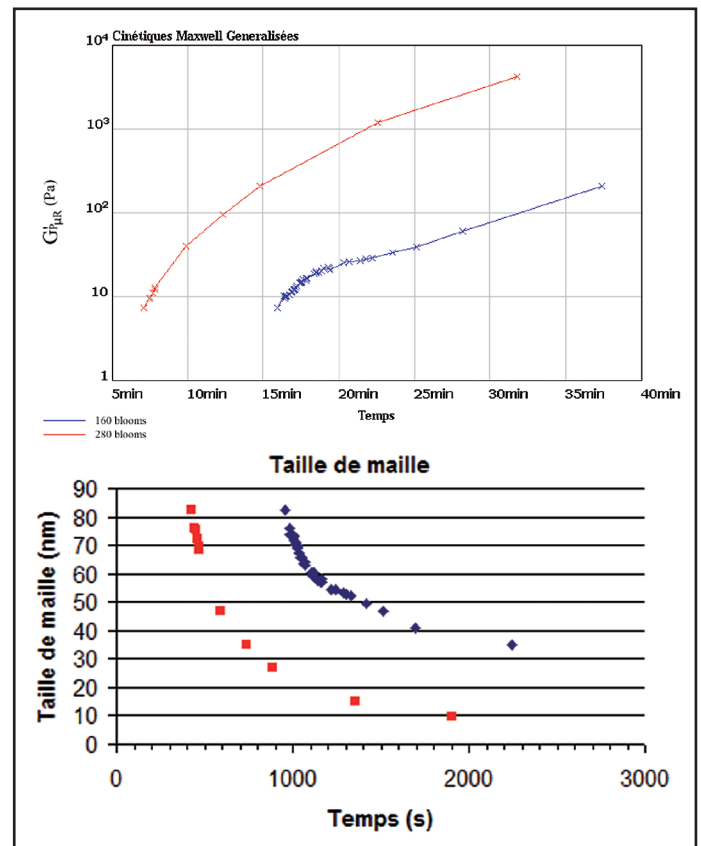
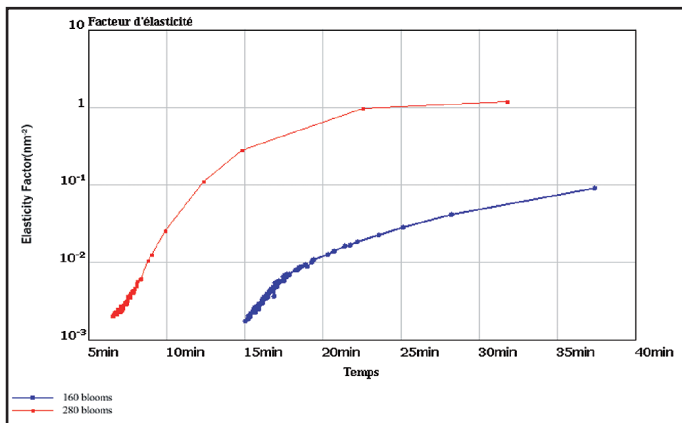
Le modèle de Maxwell, permet de calculer l'élasticité au plateau ($G'p$), et de mesurer la taille de maille du réseau ξ (Fig. 6).

Pour la gélatine, l'équation qui relie les deux paramètres est la suivante :

$$G'p = \frac{k_b T}{\xi^3} \rightarrow \sqrt[3]{\frac{k_b T}{G'p}}$$

Ces paramètres permettent de comparer les deux produits au cours du processus de gélification. Alors que le gel le plus fort atteint son niveau final d'élasticité (3800 Pa) après 25 minutes de refroidissement, le gel le plus faible atteint un niveau d'équilibre

▲ Figure 5 : Facteur d'élasticité pour les deux échantillons au cours de la gélification.



▲ Figure 6 : Élasticité au plateau (a) et taille de la maille du réseau (b) au cours de la gélification.

15 fois plus faible (258 Pa) et après un temps de refroidissement plus long (40 min). Ces valeurs permettent de calculer la taille du réseau, qui est plus petite (correspondant à un réseau plus resserré) pour le gel le plus fort (10 nm contre 35 nm pour gel à l'état final).

Conclusion

Les mesures de microrhéologie par MS-DWS permettent de caractériser les propriétés viscoélastiques de la matière molle en temps réel. La mesure est réalisée en utilisant une méthode de mesure sans contact, le produit est analysé sans recevoir de contrainte extérieure (non dénaturé).

Cette méthode permet l'analyse de matériaux très fragiles sur une large gamme de fréquence (10^{-4} –10 Hz).

Références

- [1] M. Bellour, M. Skouri, J.-P. Munch, P. Hébraud, Brownian motion of particles embedded in a solution of giant micelles in *Eur. Phys. J. E* **8** (2002) 431–436
- [2] M.L. Gardel, M.T. Valentine, D.A. Weitz, Microrheology, Department of Physics and Division of Engineering and Applied Sciences, Harvard University, Cambridge MA 02138
- [3] T.G. Mason, Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized Stokes-Einstein equation, *Rheol. Acta* **39** (2000) 371–378
- [4] www.formulation.com/microrheology_viscoelasticity.html